

Ce³⁺掺杂石榴石基荧光材料的光谱调控研究进展

田燕娜, 范金太, 姜本学, 陈 杰, 周圣明

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 中国科学院强激光材料重点实验室, 上海 201800)

摘 要: Ce³⁺掺杂石榴石基荧光材料凭借其良好的物化特性、高荧光转换效率、较短的荧光寿命、激发光谱与紫外/蓝光发光二极管发射谱的高效匹配等特点, 被广泛用于照明、显示、医学成像等领域。得益于石榴石结构丰富的阳离子格位, 通过多种类基质化学组分取代可实现 Ce³⁺发射波长从 460~610 nm 范围内的连续可调, 不仅大大拓宽了其潜在应用场景, 也为 Ce³⁺发光理论的建立和完善提供了广泛的素材。然而随着近年来相关实验探索的大幅增加, 种类较为庞杂的 Ce³⁺掺杂石榴石基荧光材料特性与发射波长调控理论常常出现无法解释甚至矛盾之处, 成为阻碍 Ce³⁺掺杂石榴石基荧光材料发展的重要瓶颈之一。针对这一问题, 本文简要介绍了基质化学组分取代调控 Ce³⁺发射波长的几种主要理论, 综述了近年来 Ce³⁺掺杂石榴石基荧光材料的研究进展, 并结合理论与实验, 主要从[CeO₈]畸变因子角度出发, 讨论了离子取代对 Ce³⁺发光性能的影响。

关键词: 石榴石; 荧光材料; 铈氧十二面体; 热稳定性

中图分类号: O482.31 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-1128-21

网络出版时间: 2024-02-20



白光 LED/LD 照明凭借其环境友好、发光效率高、体积小、使用寿命长等优点, 在照明市场上逐步取代了白炽灯和荧光灯。目前, 白光 LED/LD 主要采用 InGaN 蓝光 LED/LD 激发 Y₃Al₅O₁₂:Ce (YAG:Ce) 黄色荧光材料获得白光输出^[1-4]。但由于 YAG:Ce 的发射光谱中缺少青光和红光成分, 其作为波长转换材料时显色指数一般不超 70, 难以满足高品质白光照明需求^[5-7]。

YAG 具有 3 种阳离子格位[YO₈]-[AlO₆]-[AlO₄], 对其本身掺杂改性以实现 Ce³⁺发射谱调控、展宽是改善白光照明显色性能的重要思路之一^[8-11]。一种得到广泛研究的做法是通过掺杂发光离子, 如 Pr³⁺、Cr³⁺、Mn²⁺、Sm³⁺等增加其红光发射强度, 实现其显色指数的改善^[6, 9, 12-14]。例如, Zhou 等报道了 LuAG:Ce, Mn 荧光陶瓷的研究工作, 随着 Mn²⁺掺杂量的增加显色指数由 52 提高至 91, 有效改善了白光 LED 的光色品质^[15]。但由于 Pr³⁺、Sm³⁺、Mn²⁺等离子对蓝光的吸收较弱, 其红光发射依靠与 Ce³⁺之间的能量传递作用, 因此, Ce³⁺的荧光转换效率大大降低。此外, 通过化学组分取代策略(例如:

Gd³⁺、Tb³⁺取代 Y³⁺, Ca²⁺-Zr⁴⁺取代 Y³⁺-Al³⁺、Mg²⁺-Si⁴⁺取代 Al³⁺-Al³⁺等)^[16-19]调控 Ce³⁺的 5d 组态质心移动、晶体场劈裂、Stokes 位移等方案, 可使 Ce³⁺的峰值发射波长由 460 nm 移动到 610 nm。另外, 由于 Ce³⁺的 4f-5d 电子跃迁为宇称允许跃迁, 因此其荧光量子效率较高, 发射光谱较宽, 在全光谱照明领域引起了研究人员的广泛关注^[20-21]。由于石榴石结构丰富的阳离子格位, 导致同种离子占据不同格位和不同离子占据相同格位时对 Ce³⁺发射波长的影响截然不同, 传统的晶体场劈裂模型在指导调控 Ce³⁺发光性能的研究中存在缺陷。2007 年, Wu 等通过[CeO₈]畸变程度建立了化学基质组分对 Ce³⁺发射波长的影响, 发现当[CeO₈]畸变增加时, Ce³⁺的发射波长红移^[22]。至此, [CeO₈]畸变理论在讨论石榴石体系中 Ce³⁺的发光特性时被不断采用, 特别是近几年在多格位离子基质掺杂调控 Ce³⁺的发射波长的研究中被广泛使用。

本文综述了近年来 Ce³⁺掺杂石榴石结构荧光的材料的研究进展, 总结了石榴石体系中调控 Ce³⁺发射波长的主要理论, 分析了不同格位离子取代对 Ce³⁺

收稿日期: 2023-08-31。 修订日期: 2023-09-24。

基金项目: 上海市自然科学基金面上项目(22ZR1470800)。

第一作者: 田燕娜(1994—), 女, 博士, 博士后。

通信作者: 周圣明(1964—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2023-08-31. Revised date: 2023-09-24.

First author: TIAN Yanna (1994—), female, Ph.D., Postdoctoral.

E-mail: tianyanna@siom.ac.cn

Correspondent author: ZHOU Shengming (1964—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: smzhou@siom.ac.cn

激发和发射波长、热稳定性、 $[\text{CeO}_8]$ 畸变的影响。通过本综述,可对 Ce^{3+} 掺杂石榴石基荧光材料的发光特性、 Ce^{3+} 的发射波长调控理论以及在照明领域的应用有较为直观的认识。

1 YAG:Ce 发射波长的调控理论

Ce 属于稀土元素,位于第六周期第 IIIB 族,电子排布 $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$, Ce 容易失去 3 个外壳层电子成为 Ce^{3+} , 电子排布变为 $[\text{Xe}]4f^1$ 。由于 $4f^1$ 基态组态受到的 $5s^25p^6$ 外层电子的屏蔽作用,其能级结构基本不受基质和晶体场的影响而是受其自身轨道耦合作用劈裂成 2 个子能级 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$, 2 个子能级间的能量差为 $2\,000\text{ cm}^{-1}$ 。而 $5d^1$ 激发态组态由于未受到外层电子的屏蔽作用,在晶体场对称性的影响下劈裂成 2~5 个能级如图 1 所示^[8]。在 YAG 基质中,由于 Ce^{3+} 的离子半径和 Y^{3+} 相似,因此 Ce^{3+} 会取代 Y^{3+} 占据十二面体格位。 $[\text{CeO}_8]$ 属于立方对称性,因此 $5d$ 组态的质心下移 ϵ_c , 劈裂成 1 个二度简并的下能级 e_g 和 1 个三度简并的上能级 t_{2g} ; 由于 $[\text{CeO}_8]$ 存

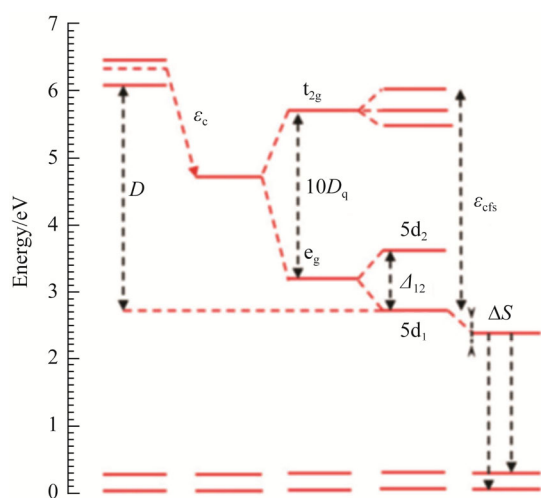


图 1 Ce^{3+} 在自由离子和晶体场中的能级结构^[8]。电子云重排效应导致简并加权平均 $5d$ 能量的质心偏移 ϵ_c 。 $5d$ 态的晶体场劈裂引起最低能量 $5d$ 态的进一步红移 $10D_q$ 。石榴石中 Ce^{3+} 的四方畸变引起较低 e_g 的附加分裂 Δ_{12} 以及较高 t_{2g} 态的分裂。Stokes 位移 ΔS 引起小的附加发射红移

Fig. 1 Energy level structure of Ce^{3+} in free ions and crystal fields^[8]. Nephelauxetic effect gives rise to a centroid shift ϵ_c of the degeneracy weighted average $5d$ energy. The crystal field splitting of the $5d$ state gives rise to a further red shift of $10D_q$ in the emitting lowest energy $5d$ state. An additional splitting Δ_{12} of the lower e_g and also a splitting of the higher t_{2g} state because of a tetragonal distortion for Ce^{3+} in garnets. A small additional red shift of the emission due to the Stokes' shift ΔS

在四方畸变,因此 Ce^{3+} 的 e_g 能级会进一步劈裂成上能级 $5d_2$ 和下能级 $5d_1$, $5d_1$ 和 $5d_2$ 能量差 Δ_{12} 约为 $8\,000\text{ cm}^{-1}$ 。通常 YAG:Ce 的发射峰位于 530 nm 左右,通过改变其基质化学组分 Ce^{3+} 的发射波长可以从 480 nm 调控至 610 nm 。目前,基质化学组分对 Ce^{3+} 发射波长的影响主要包括电子云重排理论、晶体场劈裂理论和 $[\text{CeO}_8]$ 畸变理论。

1.1 电子云重排效应

电子云重排效应又被称为电子云扩展效应,是配位化学领域的一种概念,它描述了金属-配体共价化学键导致 d 轨道展开的现象。在开展 YAG:Ce 发射波长调控的研究时发现,增加 Ce^{3+} 与配体阴离子间的共价性会引起 Ce^{3+} 的 $5d$ 组态质心下移。2008 年 Seltur 等通过高温固相法制备了硅-氮掺杂的 YAG:Ce 荧光粉,由于 N^{3-} 的电负性为 3 小于 O^{2-} 的 3.4,因此会导致 Ce^{3+} 与配体阴离子间的共价性增强,引起 Ce^{3+} 的 $5d_1$ 能级下移, Ce^{3+} 发射波长红移^[23]。随着 N^{3-} 掺杂量的增加, Ce^{3+} 的发射波长从 560 nm 红移到了 600 nm ,有效增加了 Ce^{3+} 发射光谱中的红光成分。但随着 N^{3-} 掺杂量的增加, Ce^{3+} 的发光强度逐渐减弱,导致其发光效率逐渐降低。2011 年, Liu 等在还原气氛烧结条件下获得了 N^{3-} 掺杂的 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 荧光粉,其荧光光谱表明 N^{3-} 的引入可以有效实现 Ce^{3+} 发射波长的红移,并在蓝光 LED 激发下,获得了显色指数为 86 的白光^[24]。但他们指出,随着 N^{3-} 含量的增加样品的抗热猝灭特性也逐渐恶化,不利于其在暖白光照明领域的应用。

1.2 晶体场劈裂理论

在调控 Ce^{3+} 发射波长的研究中,改变晶体场劈裂强度是另一种非常有效的方案。晶体场劈裂强度常用 D_q 来表示, D_q 的大小取决于 Ce^{3+} 与配体阴离子的键长, Ce^{3+} 与配体阴离子键长的共价性, Ce^{3+} 的配位环境以及 Ce^{3+} 配位体的对称性。根据简单的点电荷模型,晶体场劈裂强度随 Ce^{3+} 与配体键长的变化规律可以用式(1)表示:

$$D_q = \frac{1}{6} Z e^2 \frac{r^4}{R^5} \quad (1)$$

其中: D_q 为晶体场的劈裂强度; R 为配体阴离子与 Ce^{3+} 的键长; Z 为配体阴离子的价态; e 为电子的电荷量; r 为 Ce^{3+} 的 d 轨道波函数的直径。根据以往的研究结果可知晶体场劈裂在八面体配位环境中最强,其次是在立方体配位环境中,最后是在十二面体配位环境中。

2016 年, He 等通过溶胶凝胶法制备了 Ga^{3+} 掺

杂的 YAG:Ce 荧光粉, 通过固相核磁共振测试技术, 确定 Ga^{3+} 会优先占据八面体格位, 由于 Ga^{3+} ($r=0.620 \text{ \AA}$, CN=6) 的离子半径大于 Al^{3+} ($r=0.535 \text{ \AA}$, CN=6), Ga^{3+} 的引入会导致晶格常数的增加, 减弱 Ce^{3+} 的晶体场劈裂强度, 导致 Ce^{3+} 的发射波长蓝移^[25]。另外, Nakauchi 等也在 Ga^{3+} 掺杂 YAG:Ce 中观察到了 Ce^{3+} 发射波长蓝移的现象^[26]。此外, 大家在 Sc^{3+} ($r=0.745 \text{ \AA}$, CN=6), Sb^{3+} ($r=0.760 \text{ \AA}$, CN=6) 掺杂的 YAG:Ce 材料中, 也观察到 Ce^{3+} 发射波长蓝移的现象^[27]。2017 年, Khaidukov 等制备了 $\text{Y}_3\text{MgScAl}_2\text{SiO}_{12}:\text{Ce}$, 相比于 $\text{Y}_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}:\text{Ce}$ 荧光粉, Ce^{3+} 的发射波长蓝移了 4 nm ^[28]。另外, 采用 $\text{M}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $r=1.120, 1.260, 1.420 \text{ \AA}$, CN=8) 取代 $\text{Y}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ 时, Ce^{3+} 的发射波长也会出现蓝移趋势。例如, Jia 等制备了 $\text{M}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 掺杂的 YAG:Ce, 通过发射光谱可以看出, 随着 M^{2+} 离子半径的增加, Ce^{3+} 的发射波长由 565 nm 蓝移至 537 nm ^[29]。上述离子掺杂导致 Ce^{3+} 发射波长蓝移的现象都可以采用晶体场劈裂模型来解释。当掺杂离子的半径大于被取代离子时, 会导致 YAG 的晶胞膨胀, 从而引起 Ce—O 键长的增加, 导致 D_q 减小, $5d_1$ 能级上移 Ce^{3+} 的发射波长蓝移。而当 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 取代 $\text{Y}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ 时, 由于 Mg^{2+} ($r=0.890 \text{ \AA}$, CN=8) 在八配位时的离子半径小于 Y^{3+} ($r=1.019 \text{ \AA}$, CN=8), 因此会导致 YAG 的晶胞缩小, Ce—O 键长减小, 导致 D_q 增大, 晶体场劈裂增强, $5d_1$ 能级下移, 因此 Ce^{3+} 的发射波长红移。此外, 晶体场劈裂模型也被广泛的用于解释其他材料体系的发光特性。

1.3 $[\text{CeO}_8]$ 畸变理论

虽然晶体场劈裂模型可以很好地解释 Ga^{3+} 掺杂 YAG:Ce 发射波长的移动规律, 但在解释 La^{3+} ($r=1.160 \text{ \AA}$, CN=8), Gd^{3+} ($r=1.053 \text{ \AA}$, CN=8), Tb^{3+} ($r=1.040 \text{ \AA}$, CN=8) 等稀土离子掺杂的 YAG:Ce 发射波长的移动规律时, 却得出了完全相反的结论。例如, 2007 年, Zhang 等制备了 Gd^{3+} , La^{3+} 掺杂 YAG:Ce, 发现 Gd^{3+} 、 La^{3+} 的引入会导致 Ce^{3+} 的发射波长红移, 这与晶体场劈裂模型的预测完全相反^[30]。另外, Lin 等在 Tb^{3+} 掺杂的 YAG:Ce 中, 观察到随着 Tb^{3+} 掺杂量增加 Ce^{3+} 发射波长红移的现象, 这也与晶体场劈裂模型的预测完全相反^[31]。在 2007 年, Wu 等使用 $[\text{CeO}_8]$ 立方对称畸变模型解释了 $\text{Mg}_3\text{Y}_{2-y}\text{Gd}_y\text{Ge}_{3-z}\text{Si}_z\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 发射波长的变化规律^[22]。在石榴石基质中, $[\text{CeO}_8]$ 会发生四角畸变, 导致 Ce—O 键中的键长变为 1 组较短的 Ce—O 键和 1 组较长的 Ce—O*, 每组各包

括 4 个相同的 Ce—O 键。当在 YAG 基质中掺杂其他离子时, 由于掺杂离子与被取代离子的差异, 会导致 $[\text{CeO}_8]$ 十二面体的体积发生改变, 引起 $[\text{CeO}_8]$ 发生四角畸变, $[\text{CeO}_8]$ 十二面体畸变的程度可以用 O—O 键的距离比值 d_{88}/d_{81} 来表示, 如图 2 所示。 d_{88} 表示与相邻十二面体共享的 O—O 键距离, 而 d_{81} 表示与相邻四面体共享的 O—O 键距离。

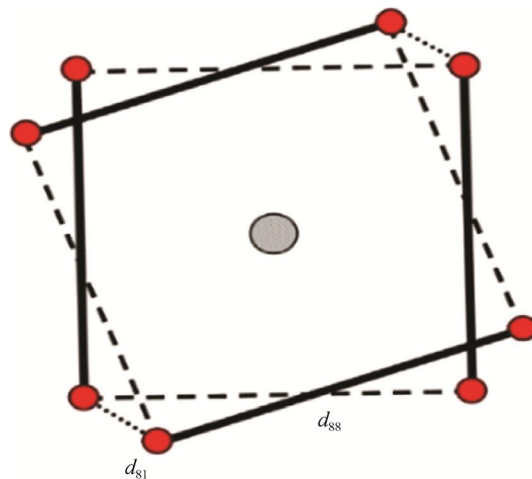


图 2 $[\text{CeO}_8]$ 结构^[22]

Fig. 2 Structure of $[\text{CeO}_8]$ ^[22]

d_{88}/d_{81} 比值减小表明 $[\text{CeO}_8]$ 畸变减弱, 十二面体更趋向于立方对称性。当 d_{88}/d_{81} 比值增加代表着 $[\text{CeO}_8]$ 受到挤压, 十二面体畸变增强。当 $[\text{CeO}_8]$ 畸变增强时, Ce^{3+} 的 $5d_2$ 和 $5d_1$ 间的能级劈裂程度 Δ_{12} 增加, 导致 $5d_2$ 能级上移, $5d_1$ 能级下移, 因此 Ce^{3+} 的发射波长红移。而当 $[\text{CeO}_8]$ 十二面体畸变减弱时, Ce^{3+} 的 $5d_2$ 和 $5d_1$ 能级劈裂程度 Δ_{12} 减小, 导致 $5d_2$ 能级下移, $5d_1$ 能级上移, 因此 Ce^{3+} 的发射波长蓝移。相比于电子云扩展理论和晶体场畸变理论, $[\text{CeO}_8]$ 体畸变理论在解释 Lu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 掺杂对 YAG:Ce 发射波长移动的规律时, 更加的形象、直观, 因此被大家广泛接纳。例如, Song 等采用 $[\text{CeO}_8]$ 畸变理论对 Gd^{3+} 引起的 YAG:Ce 发射波长红移现象进行了解释^[32]。当 Gd^{3+} 取代 Y^{3+} 后, 较大的离子半径会引起 d_{88} 的长度增加 d_{81} 的长度缩短, 导致 $[\text{CeO}_8]$ 畸变增加, Ce^{3+} 的发射波长向长波长移动。Bi 等研究了 Ga^{3+} 掺杂的 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的发光性能, 发现当 Ga^{3+} 取代 Al^{3+} 会导致 Al—O 键变长, 引起 d_{81} 变长, 而 d_{88} 不受 Ga^{3+} 的影响, 因此 d_{88}/d_{81} 减弱, 导致 $[\text{CeO}_8]$ 畸变减弱, 因此 Ce 发射波长向短波长移动^[33]。Du 等引用 $[\text{CeO}_8]$ 畸变理论对 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 共掺对 YAG:Ce 发射波长红移的现象进行了解释, 他们通过 Rietveld

精修结果发现, 当 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 取代 $\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ 时, 随着 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 掺杂含量的增加 $[\text{CeO}_8]$ 畸变不断增加, 从而引起 Ce^{3+} 的 $5d_1$ 能级劈裂增加, $5d_1$ 能级下移, 发射波长由 533 nm 红移至 598 nm^[34]。Seijo 等借助从头计算模拟了离子取代 $\text{M}_2^{\text{IV}}\text{M}^{\text{III}}\text{M}_2^{\text{II}}\text{Al}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{M}_2^{\text{IV}}\text{M}^{\text{I}}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{M}^{\text{IV}}\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 等 33 种石榴石型荧光材料晶体结构, 发现相比于 YAG:Ce, 离子取代会加强 Ce^{3+} 周围的四方场同时 Ce^{3+} 的 $4f-5d$ 跃迁发生红移, 这进一步验证了 $[\text{CeO}_8]$ 畸变理论^[35-37]。

1.4 位形坐标模型

在研究发光离子与晶格的相互作用时, 常会引入位形坐标模型, 如图 3a 和图 3b 所示。图 3a 和图 3b 中 E 是电子能级的绝热势能; R_0 和 R'_0 分别是 $4f$ 和 $5d_1$ 能级的平衡位置。过程①为电子吸收激发光由 $4f$ 基态能级跃迁至 $5d_1$ 激发态能级的过程, 由于电子在跃迁过程中遵循动量守恒原则, 因此, 只能竖直跃迁; 过程②为刚刚跃迁至 $5d_1$ 激发态的电子, 会通过晶格弛豫(电声子耦合作用)过程回到 $5d_1$ 能级的平衡位置, 并将弹性势能转换为晶格热能; 过程③为处于 $5d_1$ 激发态的电子通过辐射跃迁过程返

回到 $4f$ 基态并发射光子; 过程④为处于 $5d_1$ 平衡位置的电子通过电声子耦合作用跃迁至 $4f$ 和 $5d_1$ 抛物线的交叉点, 然后通过无辐射跃迁过程返回到基态过程。由过程②可知, 电声子耦合作用是发射波长产生 Stokes 位移的根本原因, 过程④直接决定了 Ce^{3+} 的热稳定特性, $4f$ 与 $5d_1$ 抛物线的交点越低, 过程④越容易发生, Ce^{3+} 的热猝灭温度越低。

文献[38]在探究 Gd^{3+} 、 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 掺杂量对 YAG:Ce 发射波长移动的影响时将 $[\text{CeO}_8]$ 立方对称性畸变理论和位形坐标模型结合, 建立了 $5d_1$ 位形坐标曲线与 $[\text{CeO}_8]$ 畸变之间的关系, 发现 $[\text{CeO}_8]$ 畸变加强时将引起 Ce^{3+} 的 $5d_1$ 能级下移和右移, 如图 3c 所示, 因此, 发射波长红移、 Ce^{3+} 荧光寿命的缩短、发射谱 FWHM 展宽和热稳定性减弱。目前研究表明, $[\text{CeO}_8]$ 立方对称性畸变理论和位形坐标模型相结合, 可以更加形象地理解石榴石基质组分掺杂对 Ce^{3+} 发射波长和热稳定性的影响。例如, Li 等采用 $[\text{CeO}_8]$ 立方对称性畸变理论和位形坐标模型解释 Sc^{3+} 掺杂量对 YAG:Ce 的激发和发射特性以及抗热猝灭性能的变化规律^[39]。

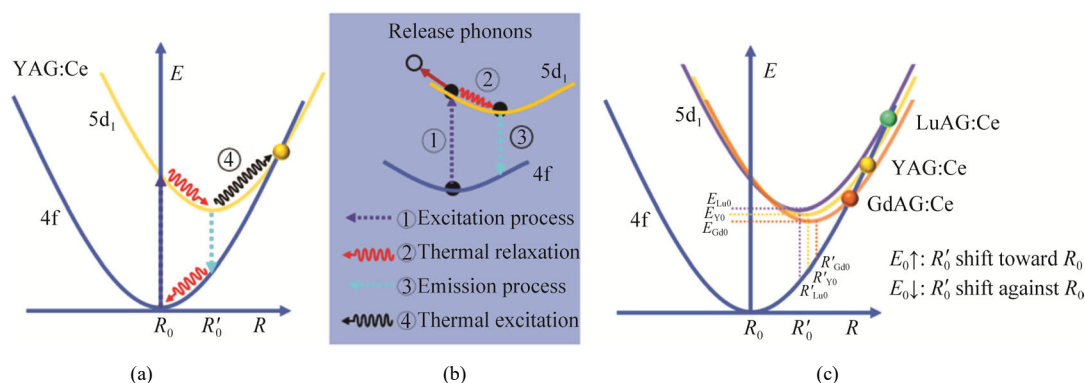


图 3 YAG:Ce (a, b) 和 Ce^{3+} 掺杂石榴石基体系(c)的位形坐标模型^[38]

Fig. 3 Configurational coordinate diagram of YAG:Ce (a, b) and Ce-doped garnet based system (c)^[38]

2 YAG:Ce 基质化学组分调控

以 YAG:Ce 结构为原型, 综述了常见掺杂离子占据 $[\text{AO}_8]$ 、 $[\text{BO}_6]$ 和 $[\text{CO}_4]$ 格位时对 Ce^{3+} 发射波长、抗热猝灭性能、 $[\text{CeO}_8]$ 畸变因子等的影响。根据格位取代方式, 本节将分 6 个部分介绍近期的研究成果。

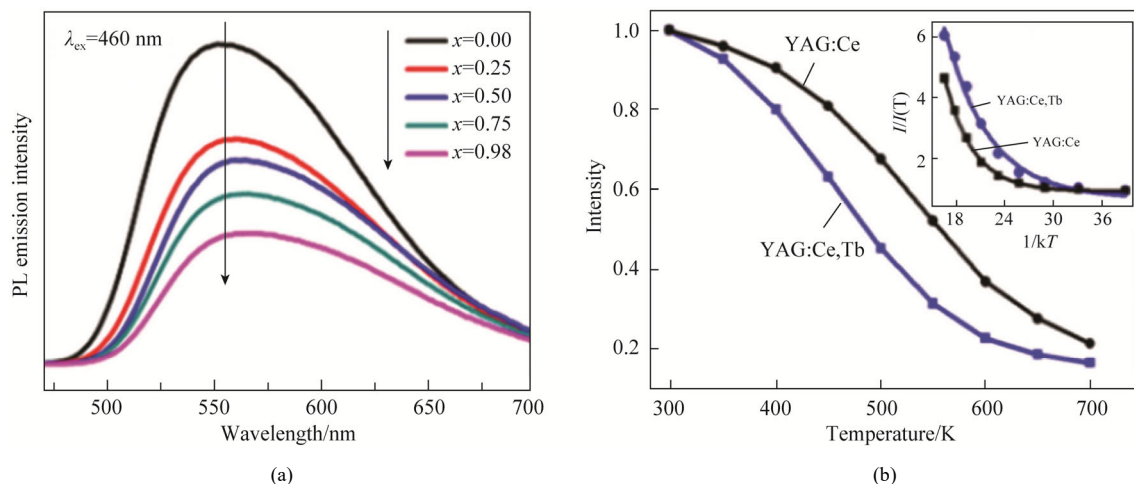
2.1 $[\text{AO}_8]$ 格位离子取代

单个格位的离子取代一般要求取代离子与被取代离子具有相同的电荷数, 同时原子半径的差距较小。针对 $[\text{AO}_8]$ 的格位取代, 主要是稀土离子对 Y^{3+} 的取代, 如 Lu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Gd^{3+} 、 La^{3+} , 当掺杂的稀土离子半径大于 Y^{3+} 时 Ce^{3+} 的发射波长红移, 反之则蓝

移, 如表 1 所示。例如, 2015 年, 曹永革等通过真空固相烧结技术制备了 $(\text{Y}_{0.98-x}\text{Tb}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 荧光粉, 发现随着 Tb^{3+} 掺杂量的增加, Ce^{3+} 的峰值波长由 553 nm 红移至 571 nm^[40]。另外, $(\text{Y}_{0.98-x}\text{Tb}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的变温发射光谱表明, 当 x 由 0 增加至 0.25 时, 其热猝灭激活能由 0.2910 eV 下降至 0.1840 eV。由于 Ce^{3+} 由 $5d_1$ 能级热激活电离至导带低的能量约为 1.24 eV, 远高于 0.1840 eV, 因此 Ce^{3+} 的发光温度猝灭被认为是 $5d_1$ 能级到 $4f$ 能级间的无辐射交叉弛豫过程引起的, 如图 4 所示。2023 年, Park 等采用溶胶凝胶法制备了 YAG:Ce、LuAG:Ce、 $(\text{Gd}_{0.75}\text{Lu}_{0.25})_3\text{AG}:\text{Ce}$ 荧光粉, 通过 Rietveld 精修结

表 1 Ce^{3+} 掺杂石榴石基荧光材料的激发、发射波长、 $\Delta E/(I_{150\text{ °C}}/I_{30\text{ °C}})$ 和 d_{88}/d_{81} 等参数Table 1 Excitation and emission wavelength, $\Delta E/(I_{150\text{ °C}}/I_{30\text{ °C}})$ and d_{88}/d_{81} data of Ce-doped garnet-based fluorescent materials

Sample	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\Delta E/\text{eV}$ or $I_{150\text{ °C}}/I_{30\text{ °C}}$	d_{88}/d_{81}	Reference
$\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$	521	444	0.386 0 eV	1.045 6	[41–42]
$\text{Y}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$	541	446	0.291 0 eV	1.061 0	[41]
$\text{Tb}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.05\text{Ce}$	571	460	—	—	[40]
$(\text{Lu}_{0.25}\text{Gd}_{0.75})_2\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$	576	446	—	1.076 0	[41]
$(\text{Lu}_{0.4}\text{Gd}_{0.6})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.03\text{Ce}$	548	451	0.302 0 eV	—	[43]
$(\text{Y}_{2.5}\text{La}_{0.5})\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.05\text{Ce}$	576	465	—	—	[44]
$(\text{Y}_{0.73}\text{Tb}_{0.25})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$	561	460	0.184 0 eV	—	[40]

图 4 YAG:Ce, x Tb ($x=0.00\sim 0.98$) 荧光粉在 460 nm 激发下的发射光谱(a), YAG:Ce,0.25Tb 和 YAG:Ce 荧光粉的温度依赖发射谱积分强度(b)^[40]Fig. 4 PL spectra of YAG:Ce, x Tb ($x=0.00\sim 0.98$) phosphor excited at 460 nm (a), Temperature-dependence of integrated emission intensity for YAG:Ce, 0.25Tb and YAG:Ce phosphors (b)^[40]

果分析了 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Lu^{3+} 分别对 $[\text{CeO}_8]$ 立方对称性的影响^[41]。研究表明, LuAG:Ce 、 YAG:Ce 、 $(\text{Gd}_{0.75}\text{Lu}_{0.25})_3\text{AG:Ce}$ 的 d_{88}/d_{81} 分别为 1.045 0、1.061 0 和 1.076 0, 与 Lu^{3+} (0.977 Å)、 Y^{3+} (1.019 Å)、 Gd^{3+} (1.053 Å) 的原子半径成正比, 并且 Ce^{3+} 发射谱的峰值波长分别由 521 nm 红移至 541 nm 和 576 nm, 如图 5 所示。

2.2 $[\text{BO}_6]$ 格位离子取代

八面体格位的离子取代主要是 Ga^{3+} 、 Sc^{3+} 、 In^{3+} 取代 Al^{3+} , 随着 Ga^{3+} 、 Sc^{3+} 、 In^{3+} 等掺杂离子浓度的增加, Ce^{3+} 的发射谱峰值波长发生蓝移, 其中 Sc^{3+} 的引入可以有效改善 Ce^{3+} 的抗热猝灭特性, Ga^{3+} 的引入会降低 Ce^{3+} 的抗热猝灭特性, 如表 2 所示。2023 年, Li 等采用真空固相烧结技术制备了 $\text{Y}_{2.97}(\text{Sc}_y\text{Al}_{1-y})_5\text{O}_{12}:0.03\text{Ce}$ 荧光陶瓷, 随着 Sc^{3+} 掺杂量的增加, 其发射谱峰值波长由 554 nm 蓝移至 538 nm, 激发光谱由 462 nm 蓝移至 445 nm, 如图 6a 所示^[39]。根据其 Rietveld 精修结果, 发现随着 Sc^{3+} 掺杂量的增加其 d_{88}/d_{81} 的比值由 1.035 8 减小至

1.022 8, 表明随着 Sc^{3+} 掺杂量增加, $[\text{CeO}_8]$ 八面体畸变减弱, 因此其发射波长发射蓝移。图 6b 和图 6c 给出了 Ce^{3+} 的发射光谱积分强度随温度变化曲线以及 $\ln(I_0/I_T-1)$ 与 $1/T$ 之间的关系, 发现随着 Sc^{3+} 掺杂量的增加 Ce^{3+} 的抗热猝灭特性有所改善, 热激活能由 0.232 0 eV 增加至 0.331 0 eV, 这一结果进一步证明了 $[\text{CeO}_8]$ 畸变减弱会导致发射波长蓝移和抗热猝灭性能改善。Park 等探究了 Ga^{3+} 取代 Al^{3+} 后对 $[\text{CeO}_8]$ 立方对称性和 Ce^{3+} 发射光谱的影响, 结果表明, 随着 Ga^{3+} 掺杂量的增加, d_{88}/d_{81} 的比值由 1.045 6 线性减小至 1.038 9, 同时发射谱峰值波长由 521 nm 蓝移至 497 nm, 激发谱峰值波长由 444 nm 蓝移至 428 nm, 如图 7 所示^[45]。Hua 等采用空气+HIP 两步烧结技术制备了 Ga^{3+} 掺杂 YAG:Ce 荧光陶瓷, 其样品实物图如图 8a 所示^[46]。根据 Rietveld 精修结果表明, 随着 Ga^{3+} 掺杂量的增加, $[\text{CeO}_8]$ 立方畸变减弱, 如图 8b 所示, 该结果与 Park 等的研究结果一致^[46]。图 8c 和图 8d 为 $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的激发和发射光谱, 从图 8c 和图 8d 可以看出, 随着 Ga^{3+} 掺杂量的

增加, 其 $4f-5d$ 跃迁对应的激发和发射波长发生蓝移。此外, 随着 Ga^{3+} 掺杂量的增加, 其抗热猝灭特性逐渐减弱, 同时量子效率降低, 如图 8e 和图 8f 所示。通常情况下, Ce^{3+} 发射波长的蓝移往往伴随

着其抗热猝灭特性的改善和量子效率的提升, 但由于 Ga^{3+} 掺杂 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 不仅会引起 Ce^{3+} 的 $5d_1$ 和 $5d_2$ 能级劈裂减弱, 还会导致石榴石基质的带隙减小, Ce^{3+} 的 $5d_2$ 和 $5d_1$ 能级随着 Ga^{3+} 掺杂量的增加逐渐进

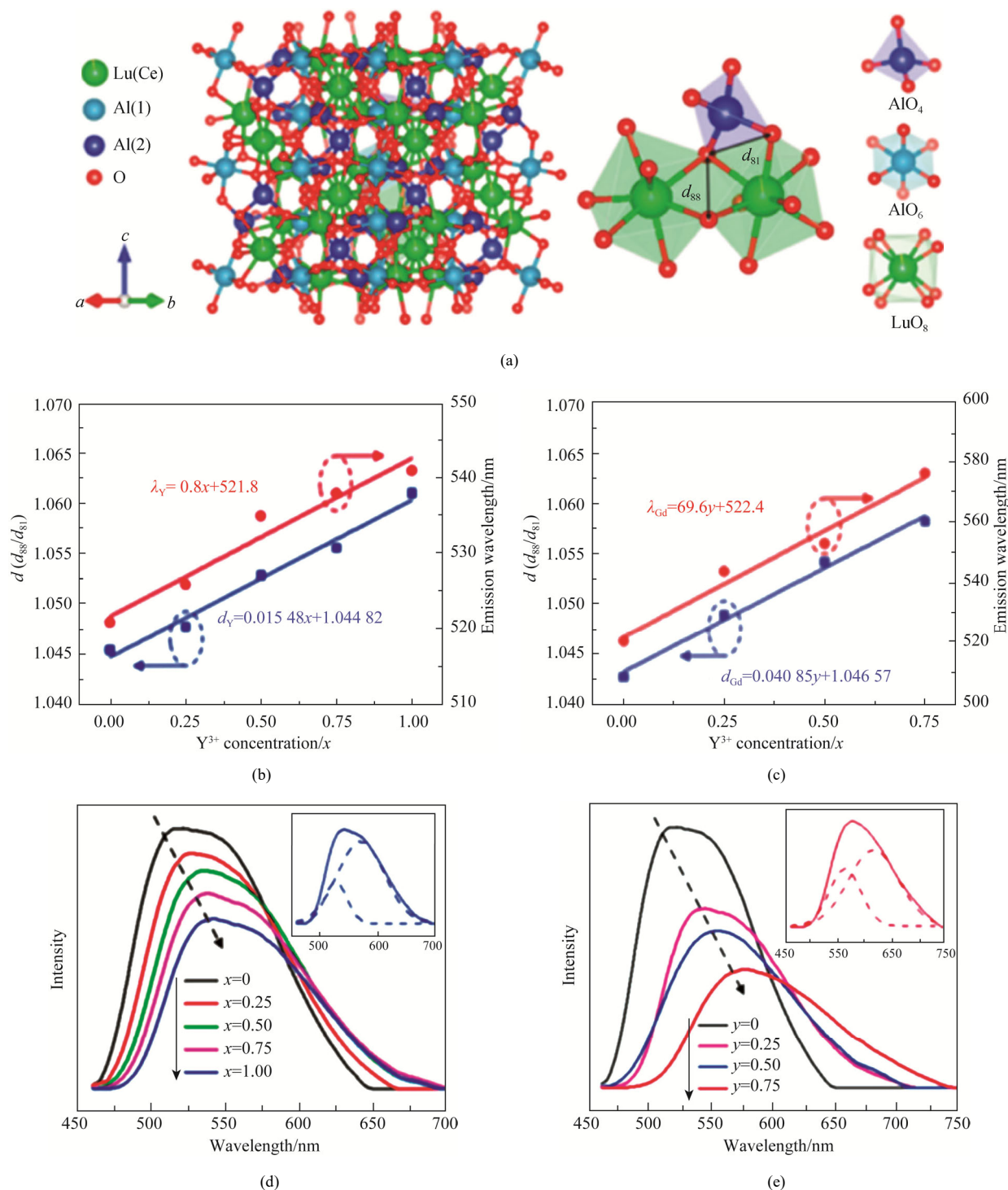
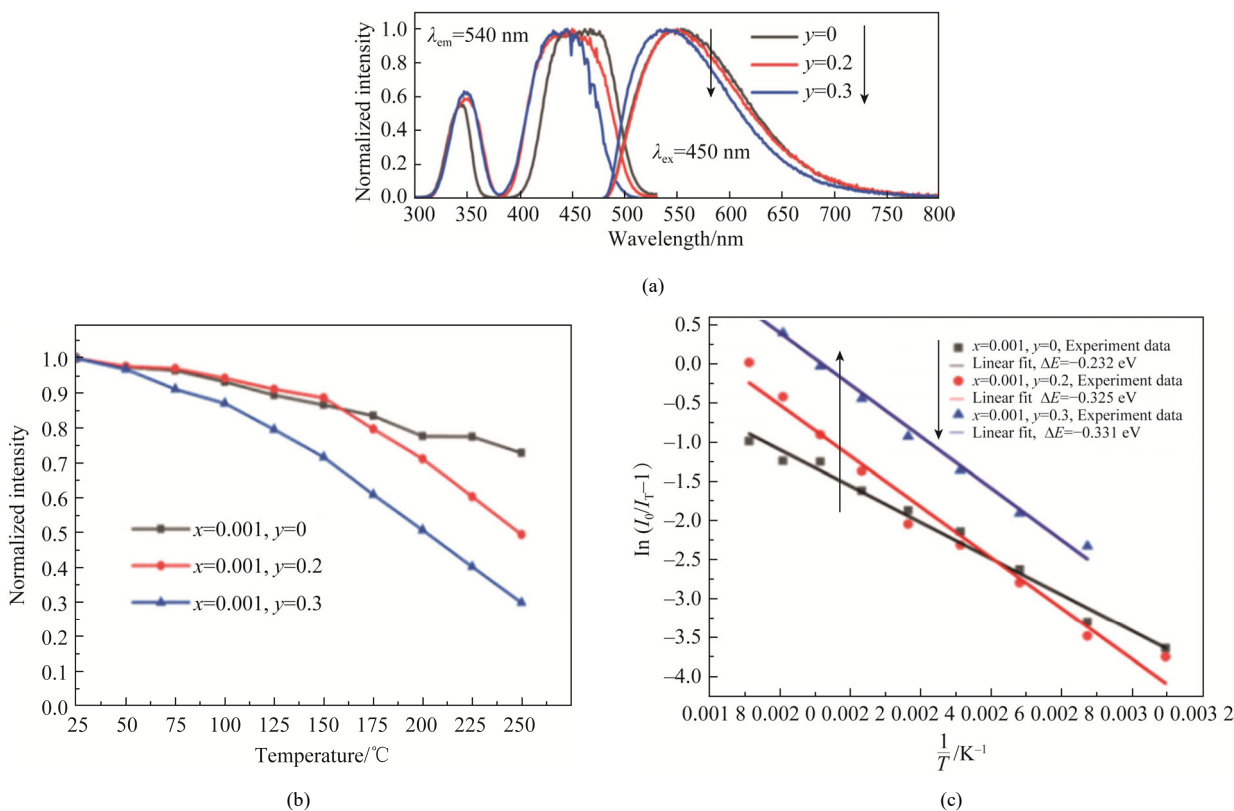


图 5 $\text{LuAG}:\text{Ce}$ 荧光粉的晶体结构(a), $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$ ($x=0\sim 1$) 荧光粉的晶格畸变因子和最大发射波长(b)和发射光谱(d), $(\text{Lu}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$ ($y=0\sim 0.75$) 荧光粉的晶格畸变因子和最大发射波长(c)和发射光谱(e)^[41]

Fig. 5 Crystal structure of the $\text{LuAG}:\text{Ce}$ phosphor (a), lattice distortion factors and maximum emission wavelengths of $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$ ($x=0\sim 1$) (b) and $(\text{Lu}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$ ($y=0\sim 0.75$) phosphor (c), emission spectra of $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$ (d) and $(\text{Lu}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$ phosphors (e)^[41]

表 2 Ce^{3+} 掺杂石榴石基荧光材料的激发、发射波长、 $\Delta E/(I_{150\text{ °C}}/I_{30\text{ °C}})$ 和 d_{88}/d_{81} 等参数Table 2 Excitation and emission wavelength, $\Delta E/(I_{150\text{ °C}}/I_{30\text{ °C}})$ and d_{88}/d_{81} data of Ce-doped garnet-based fluorescent materials

Sample	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\Delta E/\text{eV}$ or $I_{150\text{ °C}}/I_{30\text{ °C}}$	d_{88}/d_{81}	Reference
$\text{Y}_{2.997}(\text{Al}_{0.7}\text{Sc}_{0.3})_5\text{O}_{12}:0.003\text{Ce}$	550	450	0.325 0 eV	1.026 5	[39]
$\text{Y}_{2.997}(\text{Al}_{0.7}\text{Sc}_{0.3})_5\text{O}_{12}:0.003\text{Ce}$	538	445	0.331 0 eV	1.022 8	[39]
$\text{Y}_{2.94}\text{Al}_4\text{GaO}_{12}:0.06\text{Ce}$	517	445	0.203 7 eV	1.026 0	[51]
$\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_4\text{GaO}_{12}:0.06\text{Ce}$	509	438	—	1.043 5	[45]
$\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$	497	428	—	1.039 9	[45]
$\text{Gd}_{2.94}\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$	564	457	—	—	[52]
$\text{Y}_{2.985}\text{Al}_4\text{GaO}_{12}:0.015\text{Ce}$	550	455	90%	—	[46]
$\text{Y}_{2.985}\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}:0.015\text{Ce}$	525	450	83%	—	[46]
$\text{Y}_{2.985}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:0.015\text{Ce}$	515	430	20%	—	[46]
$\text{Gd}_{2.985}\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}:0.015\text{Ce}$	555	470	—	—	[53]
$\text{Y}_{2.94}\text{Sc}_2\text{Ga}_2.3\text{Al}_{0.7}\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$	503	414	0.377 0 eV	—	[54]
$\text{Y}_{2.85}\text{In}_{0.75}\text{Al}_{4.25}\text{O}_{12}:0.15\text{Ce}$	520	450	—	—	[50]

图 6 $\text{Y}_{2.97}(\text{Sc}_y\text{Al}_{1-y})_5\text{O}_{12}:0.003\text{Ce}$ ($y=0.0\sim0.3$)的归一化激发和发射光谱(a),温度依赖的激发光谱积分强度(b)和 $\text{Ln}(I_0/I_{T-1})$ 与 $1/T$ 的关系图(c)^[39]Fig. 6 Normalized PLE and PL spectra (a), temperature-dependent PL spectra (b) and plots of $\text{Ln}(I_0/I_{T-1})$ versus $1/T$ (c) of $\text{Y}_{2.97}(\text{Sc}_y\text{Al}_{1-y})_5\text{O}_{12}:0.003\text{Ce}$ ($y=0.0\sim0.3$)^[39]

入导带中,如图 9 所示^[47–49]。因此, Ga^{3+} 掺杂 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 的热猝灭行为主要是热电离引起的。而其他种类的离子取代对基质带隙的影响相对较小, Ce^{3+} 的发光猝灭主要是由热激活交叉弛豫导致的,因此,发射波长蓝移表现出抗热猝灭特性的增强。Zhang 等采用共沉淀法制备了 In^{3+} 掺杂的 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 荧光粉,随着

In^{3+} 掺杂量的增加, Ce^{3+} 的发射谱峰值波长由 535 nm 蓝移至 520 nm,激发谱峰值波长位于 450 nm 基本没有发生改变,如图 10 所示^[50]。

2.3 $[\text{AO}_8]-[\text{BO}_6]$ 格位离子对取代

十二面体-八面体格位离子对取代主要有 $\text{Ca}^{2+}-\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}-\text{Zr}^{4+}$ 对 $\text{Y}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ 的取代,其中,随

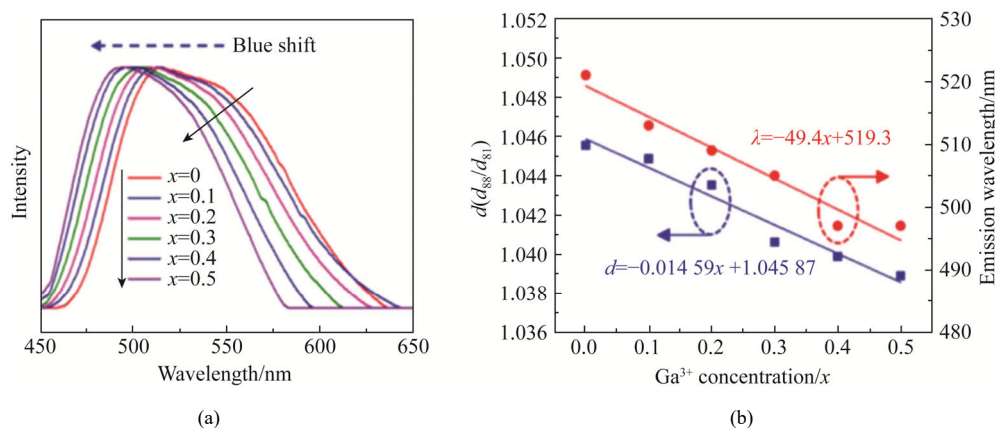


图 7 $\text{Lu}_{2.94}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$ ($x=0.0\sim0.5$) 荧光粉的归一化发射光谱(a)和晶格畸变因子、最大发射波长随 Ga^{3+} 浓度的变化规律(b)^[45]
 Fig. 7 Normalized emission spectra (a) and lattice distortion factor and maximum emission wavelength as a function of Ga^{3+} concentration (b) of $\text{Lu}_{2.94}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$ ($x=0.0\sim0.5$) phosphors^[45]

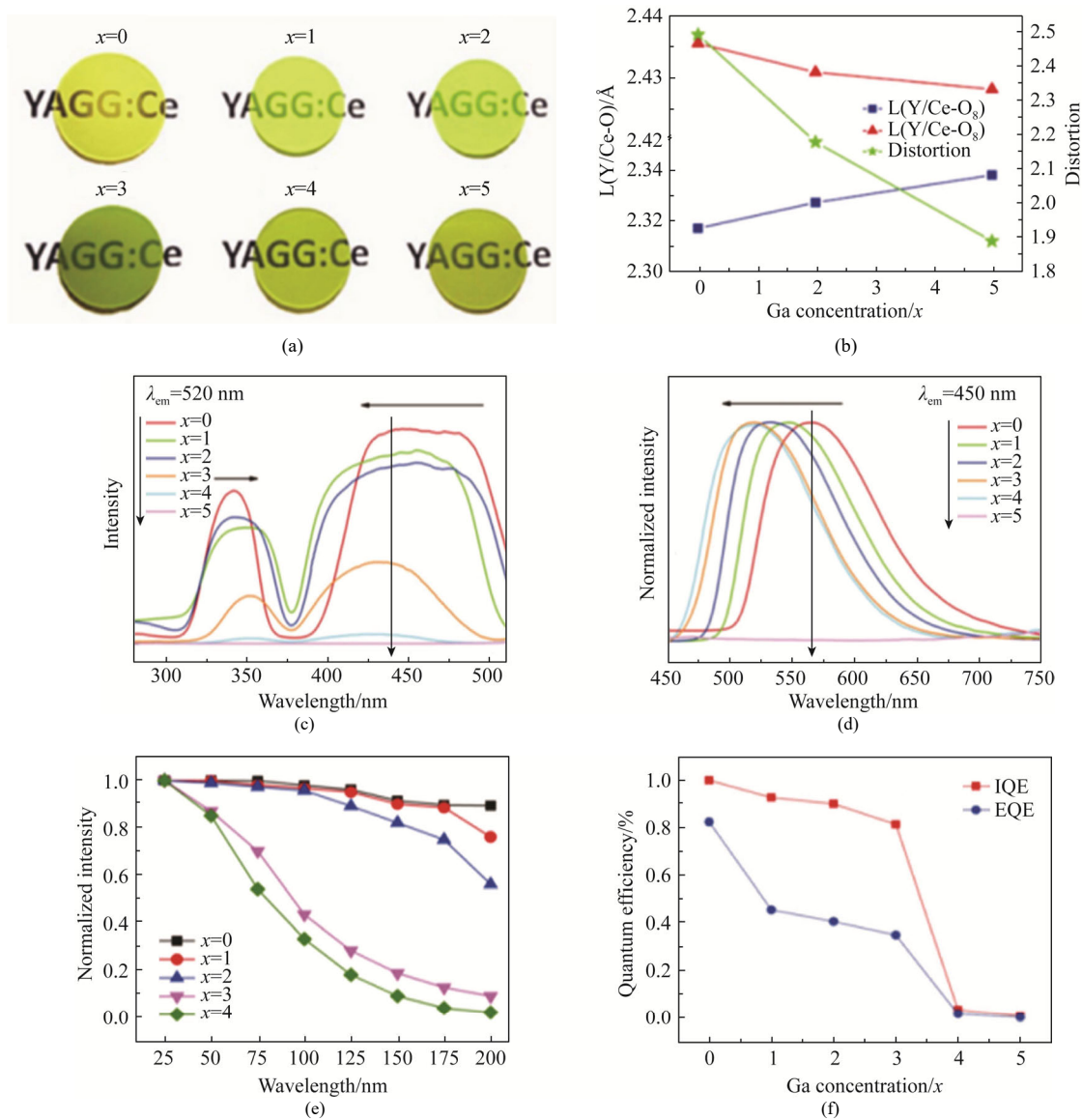
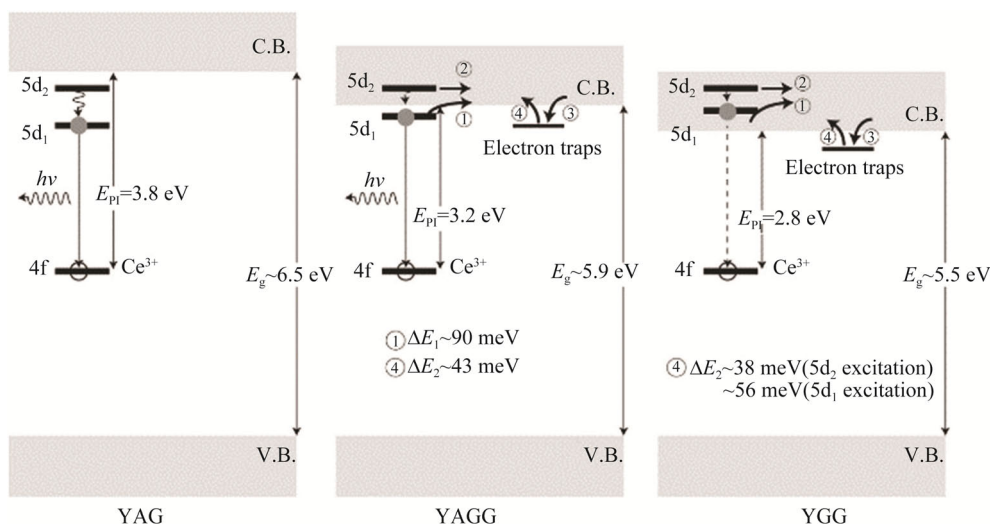
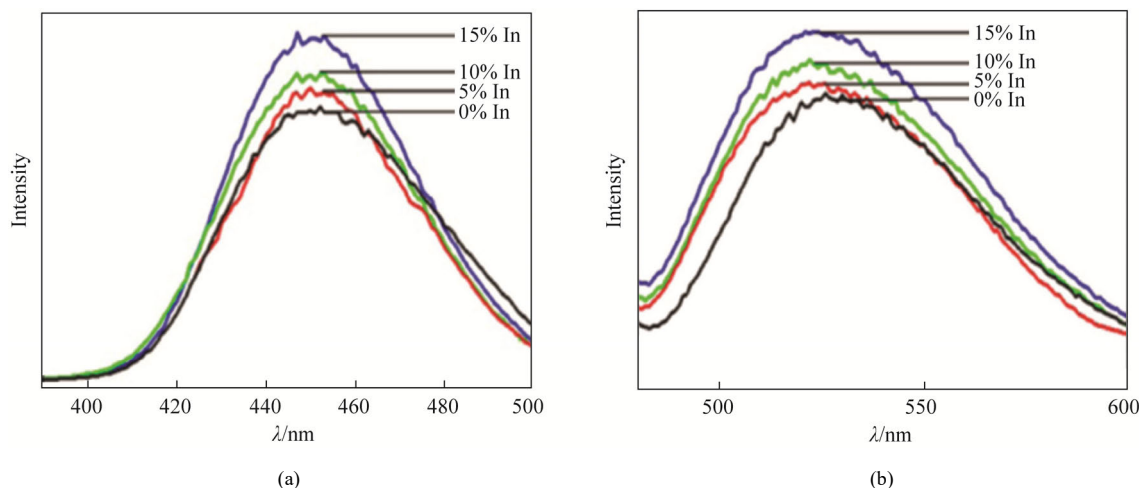


图 8 $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($x=0\sim5$) 荧光陶瓷的实物图(a), $\text{Ce}/\text{Y}-\text{O}$ 键长与 $[\text{CeO}_8]$ 畸变随 Ga 浓度的变化趋势(b), 激发和发射光谱(c, d), 温度依赖发光强度(e)和量子效率(f)^[46]

Fig. 8 Pictures (a), $\text{Ce}/\text{Y}-\text{O}$ bond lengths and CeO_8 polyhedron distortion change with Ga concentration (b), PLE and PL spectra (c, d), temperature-dependent luminescence intensity (e) and quantum efficiency of $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($x=0\sim5$) phosphor ceramics (f)^[46]

图9 YAG、YAGG 和 YGG 中 Ce^{3+} 的能级图^[47]Fig. 9 Energy level scheme of Ce^{3+} in YAG, YAGG, and YGG^[47]图10 $\text{Y}_{2.85}(\text{Al}_{1-x}\text{In}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Ce} 0.15$ 激发(a)和发射光谱(b)^[50]Fig. 10 Excitation (a) and emission (b) spectra of $\text{Y}_{2.85}(\text{Al}_{1-x}\text{In}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Ce} 0.15$ ^[50]

着 $\text{Ca}^{2+}-\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}-\text{Zr}^{4+}$ 掺杂含量的增加, Ce^{3+} 的发射谱和激发谱峰值波长逐渐蓝移, 具体数据如表 3 所示。Chan 等制备了 $\text{CaY}_2\text{HfAl}_4\text{O}_{12}:0.02\text{Ce}$ 绿色荧光粉, 其发射峰位于 534 nm, $4f-5d_1$ 电子跃迁对应的激发峰位于 408 nm。与 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 相比, $\text{Ca}^{2+}-\text{Hf}^{4+}$ 取代 $\text{Y}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ 后会导致 $5d_1-4f$ 电子跃迁对应的发射峰略微蓝移但其对应的激发峰大幅蓝移^[55]。作者认为相比于 $\text{YAG}:\text{Ce}$, $\text{Ca}^{2+}-\text{Hf}^{4+}$ 的引入会导致 Δ_{12} 减小, $5d_1$ 能级上移, 因此 Ce^{3+} 的发射波长产生蓝移, 如图 11 所示。Liang 等制备了 $\text{Ca}_2\text{Y}_{0.97}\text{Hf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Ce}$ 荧光粉, 相比于 $\text{CaY}_2\text{HfAl}_4\text{O}_{12}:0.02\text{Ce}$ 荧光粉, 进一步增加 $\text{Ca}^{2+}-\text{Hf}^{4+}$ 的掺杂量, Ce^{3+} 的发射谱峰值波长由 534 nm 蓝移至 493 nm, 但激发波长基本没变^[21]。在固定 $\text{Ca}^{2+}-\text{Hf}^{4+}$ 掺杂含量时, 当稀土离子 Lu^{3+} 、

Gd^{3+} 、 La^{3+} 取代 Y^{3+} 时, Ce^{3+} 的发射波长随着 Ln^{3+} 离子半径的增加由 484 nm 红移至 517 nm, 但 $4f-5d_1$ 跃迁对应的激发峰基本没变, 如图 12 所示^[56-58]。该结果表明, $\text{Ca}^{2+}-\text{Hf}^{4+}$ 和 Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Lu}$ 、 Gd 、 La) 掺杂对 Ce^{3+} 发射波长的影响具有可叠加性。另外, 由于缺乏 d_{88}/d_{81} 的实验数据, 因此基质化学组分取代对 $[\text{CeO}_8]$ 畸变产生的影响将无法讨论。

Cao 等制备了 $\text{CaY}_2\text{ZrScAl}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Ce}$ 绿色荧光粉, Ce^{3+} 的 $5d_1-4f$ 电子跃迁对应的发射峰和激发峰位于 514 nm 和 421 nm, 相比于 $\text{LuAG}:\text{Ce}$ 和 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 其发射和激发波长发生大幅蓝移, 如图 13 所示^[59]。而当 Sc^{3+} 被 Ga^{3+} 完全取代后, Ce^{3+} 的发射波长基本没变, 但 $4f-5d_1$ 对应的激发波长由 421 nm 蓝移至 409 nm, 同时其热激活能由 0.280 0 eV 下降至 0.250 0 eV,

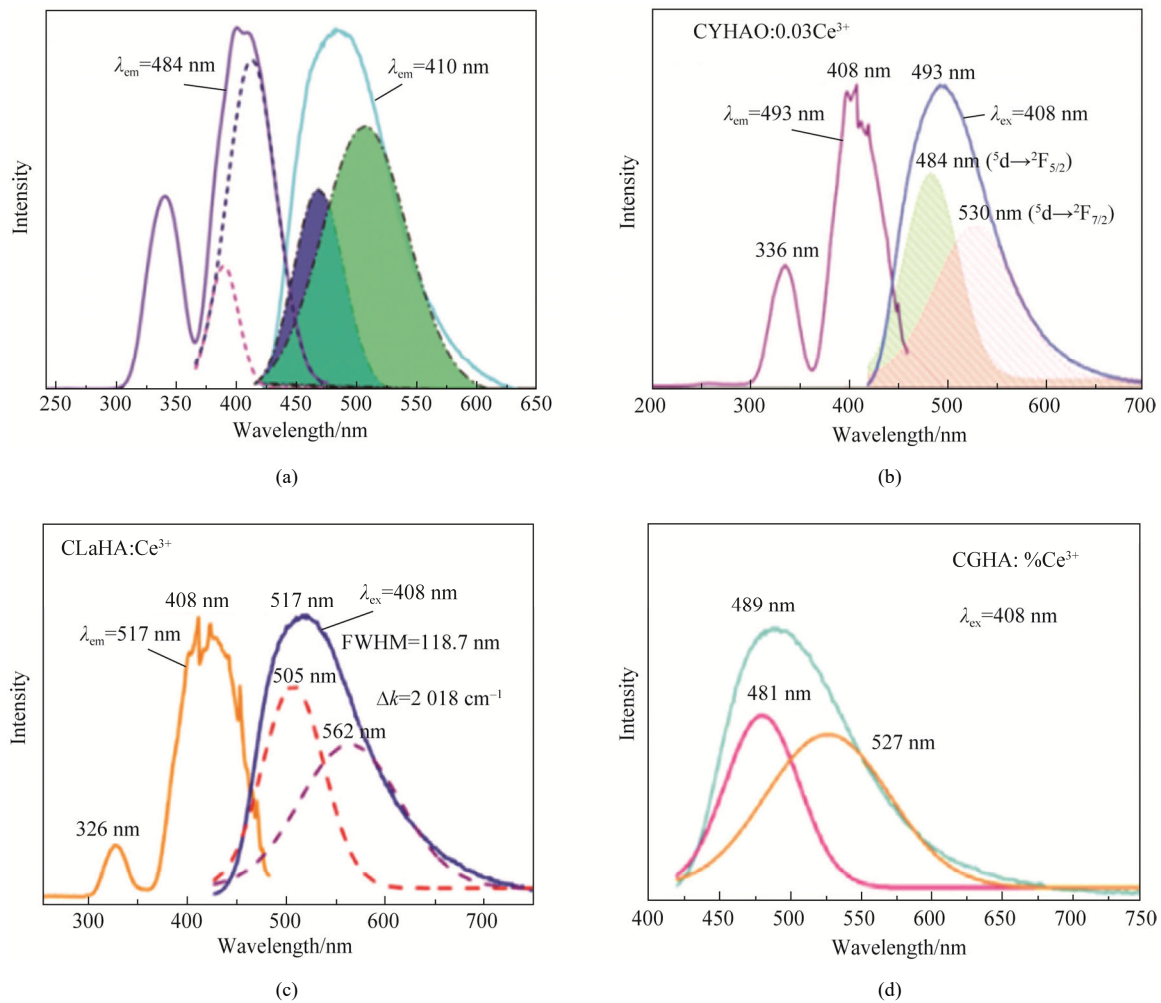


图 12 $\text{Ca}_2\text{LuHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Ce}^{3+}$ (a)^[56]、 $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Ce}^{3+}$ (b)^[21]、 $\text{Ca}_2\text{LaHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (c)^[57]和 $\text{Ca}_2\text{GdHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Ce}^{3+}$ (d)^[58]的激发和发射光谱

Fig. 12 Excitation and emission spectra of $\text{Ca}_2\text{LuHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Ce}^{3+}$ (a)^[56], $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Ce}^{3+}$ (b)^[21], $\text{Ca}_2\text{LaHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (c)^[57], $\text{Ca}_2\text{GdHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Ce}^{3+}$ (d)^[58]

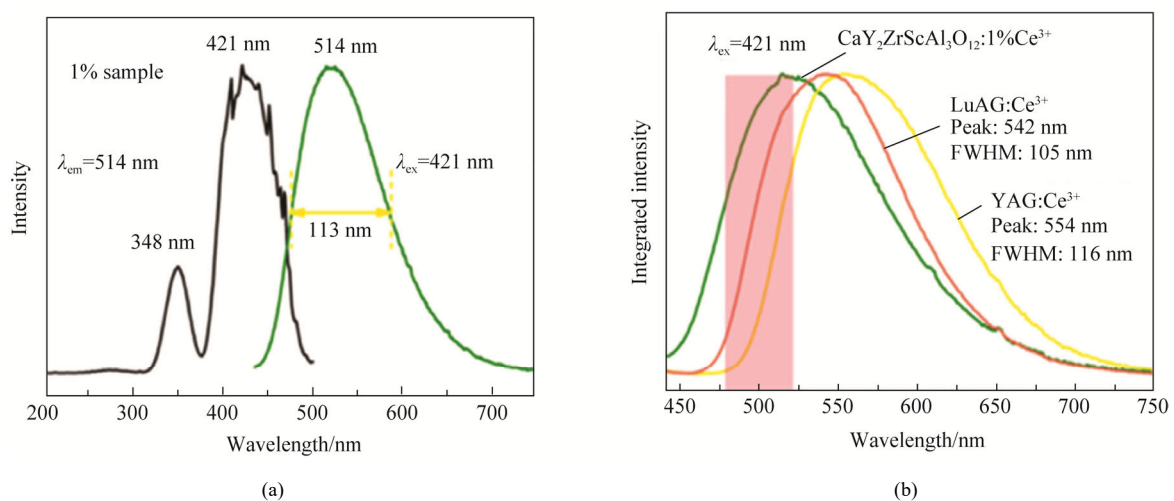


图 13 $\text{CaY}_2\text{ZrScAl}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的激发和发射光谱(a), 421 nm 激发下的 $\text{CaY}_2\text{ZrScAl}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Ce}^{3+}$ 、商业 LuAG:Ce 和商业 YAG:Ce 的归一化发射光谱(b)^[59]

Fig. 13 PLE and PL spectra of $\text{CaY}_2\text{ZrScAl}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Ce}^{3+}$ phosphor (a), and normalized PL spectra of $\text{CaY}_2\text{ZrScAl}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Ce}^{3+}$ and commercial LuAG:Ce and YAG:Ce excited at 421 nm^[59]

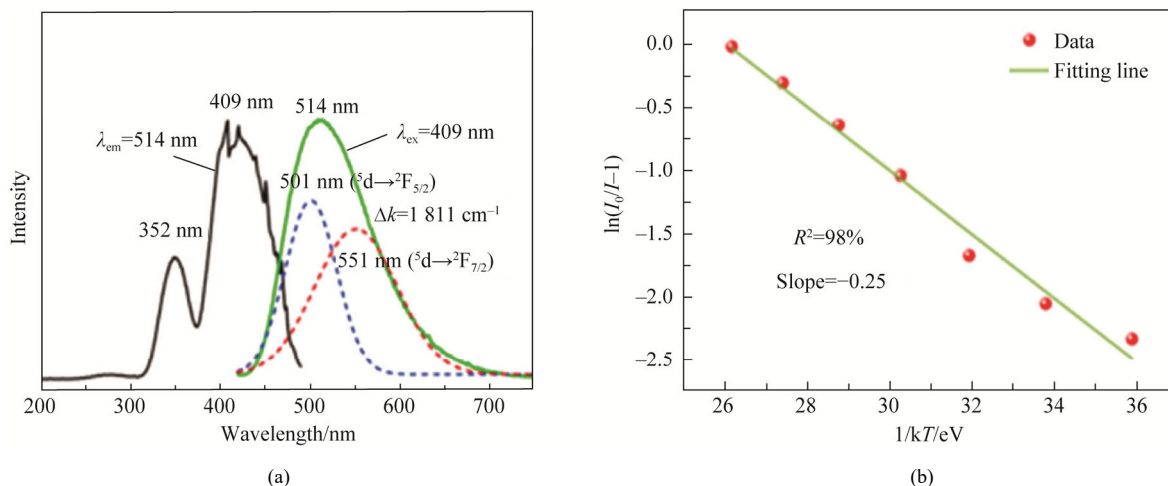


图 14 $\text{CaY}_2\text{ZrGaAl}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Ce}$ 荧光粉的激发和发射光谱(a), $\ln(I_0/I-1)$ 与 $1/kT$ 的关系(b)^[60]
Fig. 14 PLE and PL spectra of $\text{CaY}_2\text{ZrGaAl}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Ce}$ phosphor (a), and Dependence of $\ln(I_0/I-1)$ on $1/kT$ for $\text{CaY}_2\text{ZrGaAl}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Ce}$ Ce phosphor^[60]

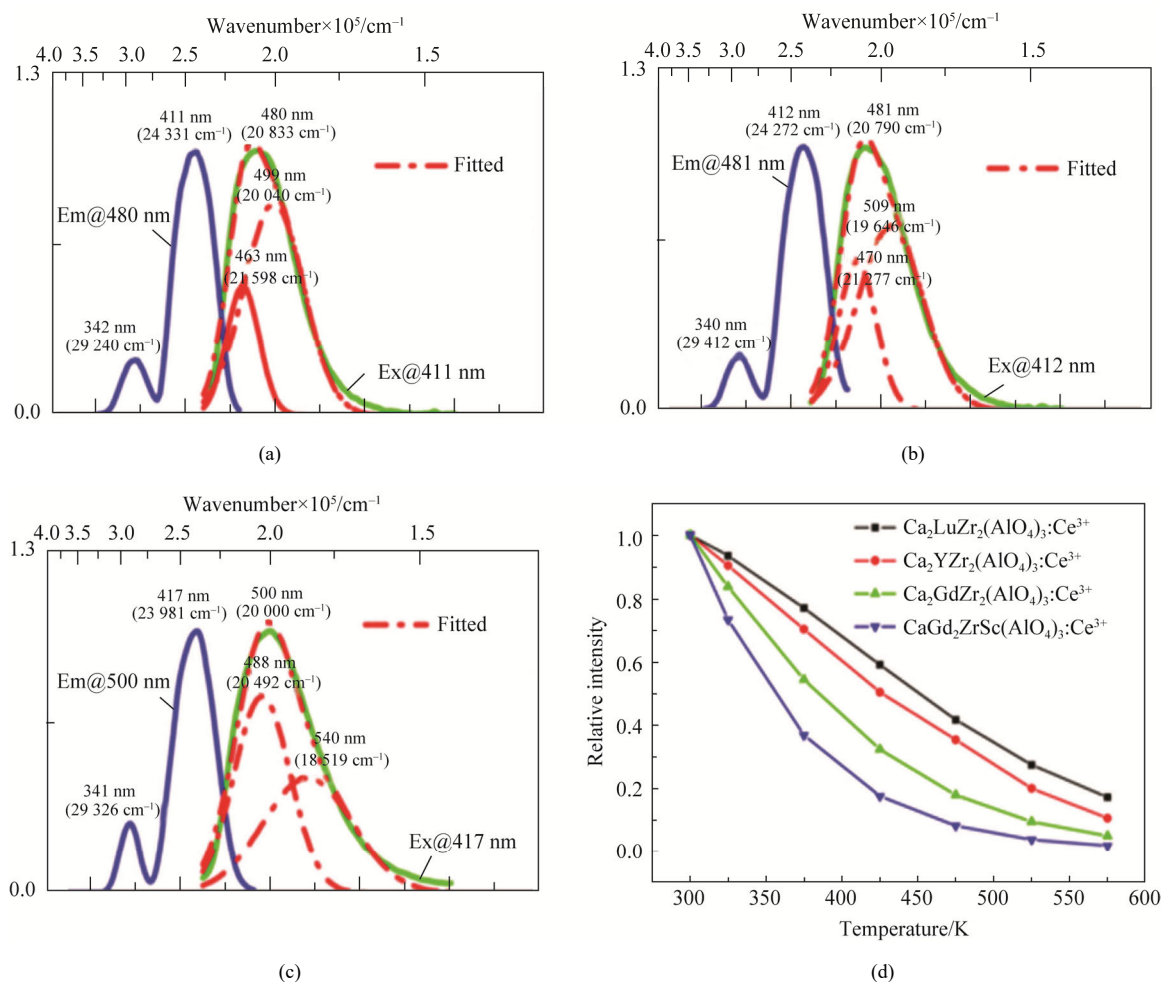


图 15 $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ (a), $\text{Ca}_2\text{YZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ (b)和 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ (c)的归一化激发和发射光谱, 温度依赖的发光强度(d)^[61]

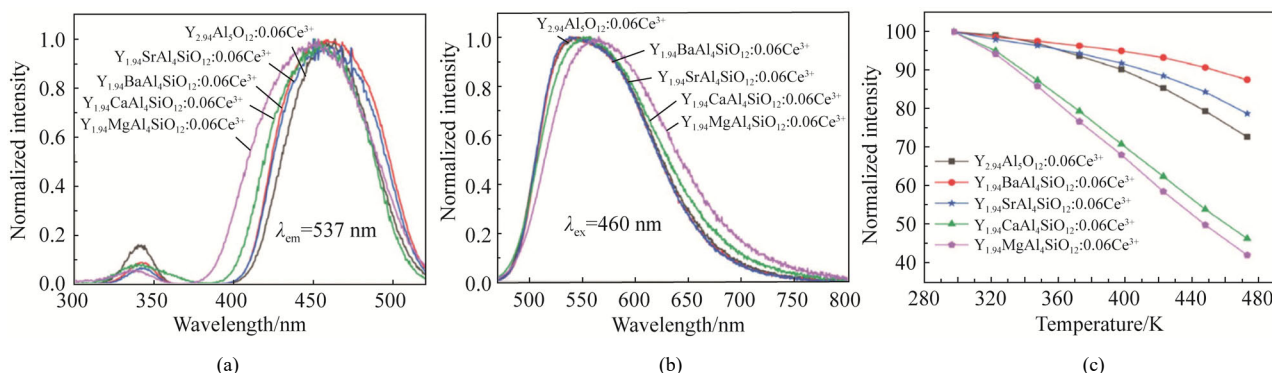
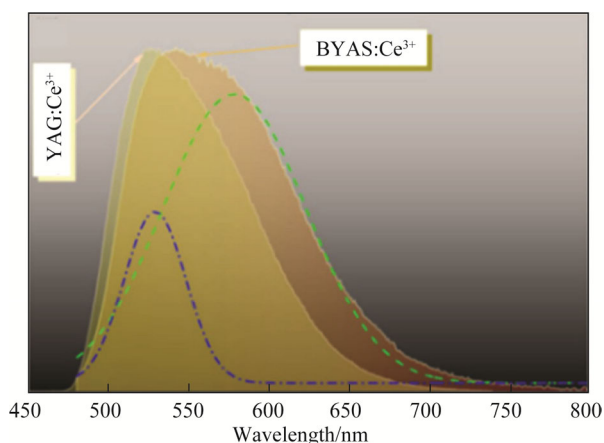
Fig. 15 Normalized PL and PLE spectra of $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ (a), $\text{Ca}_2\text{YZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ (b), $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ (c), and temperature-dependent luminescence intensity (d)^[61]

色荧光粉, 研究发现其最佳 Ce^{3+} 掺杂量为 0.06 mol, 最强激发波长为与 440 nm, 发射峰位于 513 nm, 如

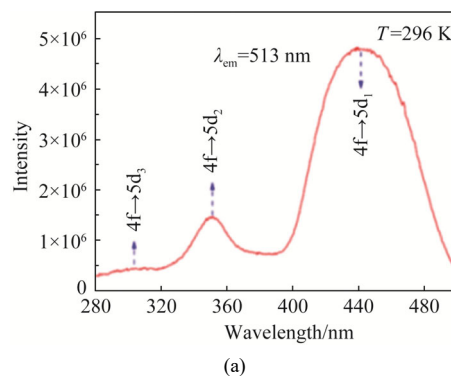
图 18 所示^[68]。相比于 $\text{BaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0.06\text{Ce}$, 其发射波长蓝移 24 nm。Xiao 等制备了可用于全光谱白

表 4 Ce^{3+} 掺杂石榴石基荧光材料的激发、发射波长、 $\Delta E/(I_{150\text{ °C}}/I_{30\text{ °C}})$ 和 d_{88}/d_{81} 等参数Table 4 Excitation and emission wavelength, $\Delta E/(I_{150\text{ °C}}/I_{30\text{ °C}})$ and d_{88}/d_{81} data of Ce-doped garnet-based fluorescent materials

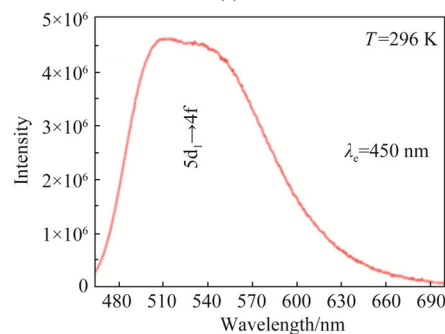
Sample	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\Delta E/\text{eV}$ or $I_{150\text{ °C}}/I_{30\text{ °C}}$	d_{88}/d_{81}	Reference
$\text{Y}_2\text{MgAl}_4\text{SiO}_{12}:0.06\text{Ce}$	565	460	57%	—	[29]
$\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:0.06\text{Ce}$	554	460	62%	—	[29]
$\text{Y}_2\text{SrAl}_4\text{SiO}_{12}:0.06\text{Ce}$	538	460	87%	—	[29]
$\text{Y}_2\text{BaAl}_4\text{SiO}_{12}:0.06\text{Ce}$	537	460	93%	—	[29]
$\text{Ba}_2\text{YAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$	542	460	90%	—	[67]
$\text{BaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0.06\text{Ce}$	513	440	92% @ 200 °C	—	[68]
$\text{Lu}_2\text{SrAl}_4\text{SiO}_{12}:0.06\text{Ce}$	514	448	0.490 0 eV/95%	—	[69]
$\text{Lu}_2\text{Mg}(\text{Al}_4\text{Si})\text{O}_{12}:\text{Ce}$	533	434	75%	—	[71]
$\text{Lu}_2\text{Ca}(\text{Al}_4\text{Si})\text{O}_{12}:\text{Ce}$	527	438	85%	—	[71]

图 16 $\text{Y}_{1.94}\text{MAl}_4\text{SiO}_{12}:0.06\text{Ce}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$) 归一化的激发光谱(a), 发射光谱(b)和温度依赖发光强度(c)^[29]Fig. 16 Normalized excitation spectra (a), emission spectra (b) and temperature-dependent luminescence intensity (c) of $\text{Y}_{1.94}\text{MAl}_4\text{SiO}_{12}:0.06\text{Ce}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$)^[29]图 17 $\text{Ba}_2\text{YAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 和 YAG:Ce 的发射光谱^[67]Fig. 17 PL spectra of $\text{Ba}_2\text{YAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$ and YAG:Ce^[67]

光 LED 照明用的 $\text{Lu}_2\text{SrAl}_4\text{SiO}_{12}:0.06\text{Ce}$ 绿色荧光粉, 其发射波长位于 514 nm, 激发波长位于 448 nm, 如图 19a 所示^[69]。另外, 其变温光谱表明, Lu^{3+} 、 Sr^{2+} – Si^{4+} 的引入会显著改善 Ce^{3+} 的抗热猝灭特性, 在温度为 150 °C 时, 其发光强度仍保持为室温发光强度的 95%, 如图 19b 和图 19c 所示。



(a)



(b)

图 18 $\text{BaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0.06\text{Ce}$ 的激发和发射光谱^[70]Fig. 18 Excitation spectrum (a) and emission spectrum (b) of $\text{BaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0.06\text{Ce}$ ^[70]

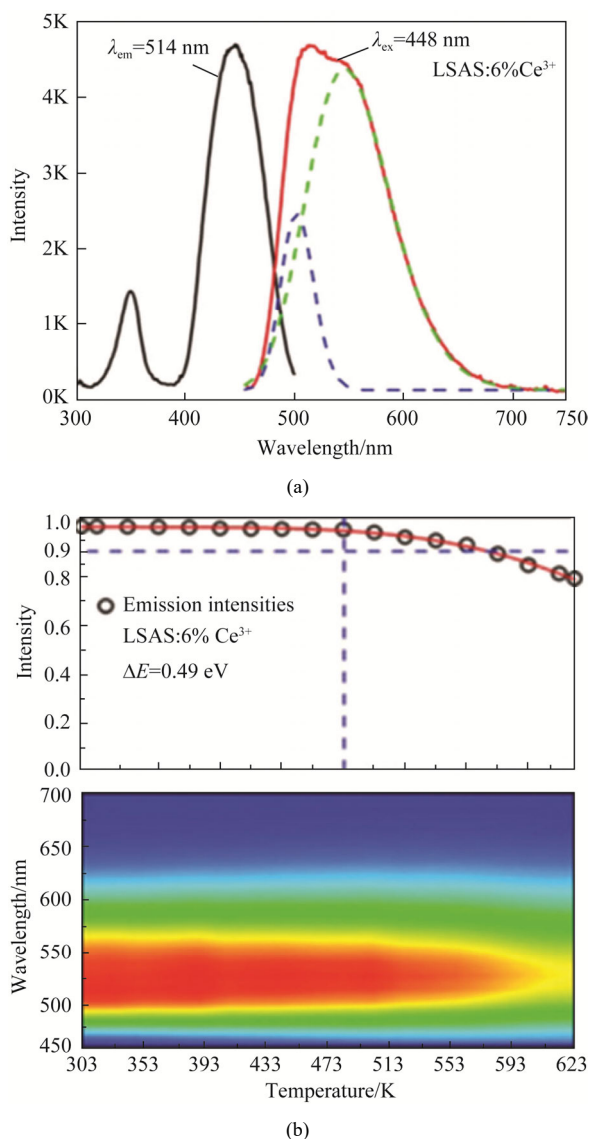


图 19 $\text{Lu}_2\text{SrAl}_4\text{SiO}_{12}:0.06\text{Ce}$ 的激发和发射光谱(a), 发射光谱的相对激发强度和发射光谱与温度的等高线(b)^[69]
 Fig. 19 PLE and PL spectra of LSAS:6%Ce (a) the relative integrated PL intensities for LSAS:6%Ce and a contour plot of the PL spectra and temperature (b)^[69]

2.5 $[\text{BO}_6]-[\text{CO}_4]$ 格位离子对取代

八面体-四面体格位离子对取代主要为 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}/\text{Ge}^{4+}$ 取代 $\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}$, 其中 Mg^{2+} 占据八面体格位, $\text{Si}^{4+}/\text{Ge}^{4+}$ 占据四面体格位, 其中 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 取代 $\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ 是目前引起 Ce^{3+} 发射波长红移最为有效的方案, $\text{Mg}^{2+}-\text{Ge}^{4+}$ 的引入也会导致 Ce^{3+} 的发射波长红移, 但其红移效果远远不及 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$, 具体数据如表 5 所示。Du 等采用真空固相烧结技术制备了 $\text{Y}_{2.985}\text{Mg}_x\text{Al}_{5-2x}\text{Si}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($x=0\sim 2$) 荧光陶瓷, 由于 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 与 $\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ 离子半径差异, 导致 $[\text{CeO}_8]$ 畸变随着 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 掺杂量的增加而增加, 如图 20c 所示^[34]。 $[\text{CeO}_8]$ 畸变的增加导致 Ce^{3+} 的发射波长发生红移, 由 533 nm 红移至 598 nm, 如图 20a 和图 20b 所示。由于 $[\text{CeO}_8]$ 畸变增加同时会导致晶体结构刚度减弱, Ce^{3+} 无辐射跃迁几率增加, 因此其内量子效率随着 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 掺杂量的增加由 84% 降低至 49.7%。Jiang 等采用 2 步烧结法制备了 $\text{Y}_{2.94}\text{Al}_{5-2x}\text{Mg}_x\text{Ge}_x\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$ 荧光粉, 研究表明, 随着 $\text{Mg}^{2+}-\text{Ge}^{4+}$ 掺杂量的增加, Ce^{3+} 的发射波长由 528 nm 红移至 552 nm, 量子效率由 83% 下降至 15%。当 $\text{Mg}^{2+}-\text{Ge}^{4+}$ 掺杂量为 0.4 mol 时, 其热激活能为 0.28 eV, 如图 21 所示^[72]。Meng 等开展了 $\text{Mg}^{2+}-\text{Ge}^{4+}$ 掺杂 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 石榴石荧光材料的研究, 发现随着 $\text{Mg}^{2+}-\text{Ge}^{4+}$ 掺杂量的增加, 样品中 GdAlO_3 杂相含量逐渐降低, 当 $\text{Mg}^{2+}-\text{Ge}^{4+}$ 掺杂量大于 2 mol 时 GdAlO_3 杂相消失^[73]。另外, 与 Jiang 等研究结果不同的是, 当 $\text{Mg}^{2+}-\text{Ge}^{4+}$ 掺杂量大于 2 mol 后, 随着 $\text{Mg}^{2+}-\text{Ge}^{4+}$ 掺杂量的进一步增加, Ce^{3+} 的激发和发射波长发生蓝移, 这是因为 $\text{Mg}^{2+}-\text{Ge}^{4+}$ 掺杂量继续增加导致 d_{88}/d_{81} 比值减小, $[\text{CeO}_8]$ 畸变减弱, 因此 Ce^{3+} 的 5d 能级劈裂减弱, 如图 22 所示。

表 5 Ce^{3+} 掺杂石榴石基荧光材料的激发、发射波长、 $\Delta E/(I_{150\text{ °C}}/I_{30\text{ °C}})$ 和 d_{88}/d_{81} 等参数

Table 5 Excitation and emission wavelength, $\Delta E/(I_{150\text{ °C}}/I_{30\text{ °C}})$ and d_{88}/d_{81} data of Ce-doped garnet-based fluorescent materials

Sample	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\Delta E/\text{eV}$ or $I_{150\text{ °C}}/I_{30\text{ °C}}$	d_{88}/d_{81}	Reference
$\text{Y}_{2.99}\text{Al}_{1.4}\text{Mg}_{1.8}\text{Si}_{1.8}\text{O}_{12}:0.01\text{Ce}$	592	460	50%	—	[74]
$\text{Y}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$	595	475	48%	—	[75]
$\text{Y}_{2.94}\text{Al}_{4.2}\text{Mg}_{0.4}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$	540	470	0.280 0 eV	—	[72]
$\text{Lu}_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}:0.06\text{Ce}$	560	455	0.244 1 eV	—	[42]
$\text{Lu}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_2\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$	610	460	0.228 2 eV	—	[42]
$\text{Gd}_{1.8}\text{Lu}_{1.2}\text{Al}_{4.5}(\text{Mg}/\text{Si})_{0.5}\text{O}_{12}:0.03\text{Ce}$	558	454	0.274 0 eV	—	[43]
$\text{Gd}_3\text{Mg}_2\text{Ge}_2\text{AlO}_{12}:\text{Ce}$	583	451	0.272 0 eV	1.007 8	[73]
$\text{Gd}_3\text{Mg}_{2.1}\text{Ge}_{2.1}\text{Al}_{0.8}\text{O}_{12}:\text{Ce}$	579	451	—	1.001 4	[73]
$\text{Gd}_3\text{Mg}_{2.25}\text{Ge}_{2.25}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}$	575	450	—	0.996 7	[73]
$\text{Gd}_3\text{Mg}_{2.4}\text{Ge}_{2.4}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{12}:\text{Ce}$	565	450	—	0.995 1	[73]
$\text{Gd}_3\text{Mg}_{2.5}\text{Ge}_{2.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}$	555	444	—	0.991 5	[73]

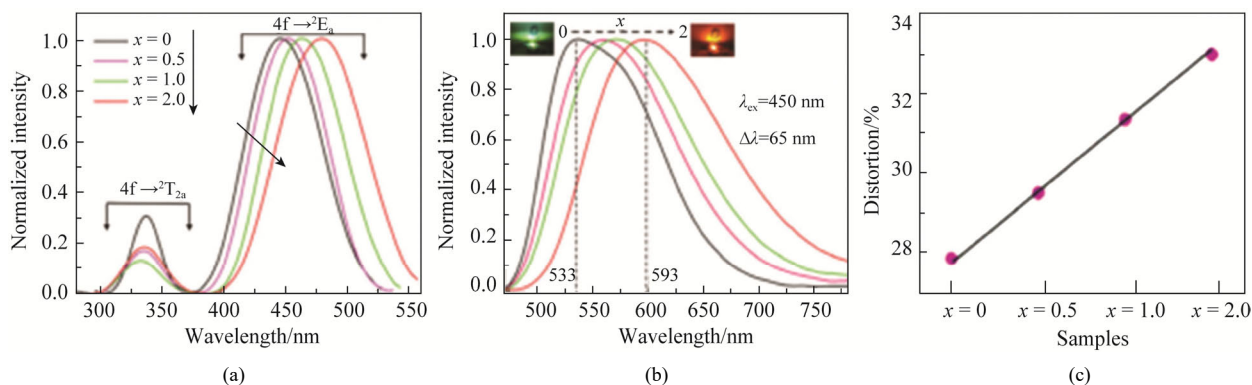


图 20 $\text{Y}_{2.985}\text{Mg}_x\text{Al}_{5-2x}\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($x=0.0, 0.5, 1.0$ 和 2.0) 陶瓷的激发光谱(a), 发射光谱(b)和 $[\text{CeO}_8]$ 畸变(c)^[34]

Fig. 20 PLE spectrum (a), PL spectrum (b), and $[\text{CeO}_8]$ polyhedron distortion of $\text{Y}_{2.985}\text{Mg}_x\text{Al}_{5-2x}\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($x=0.0, 0.5, 1.0$, and 2.0) ceramics (c)^[34]

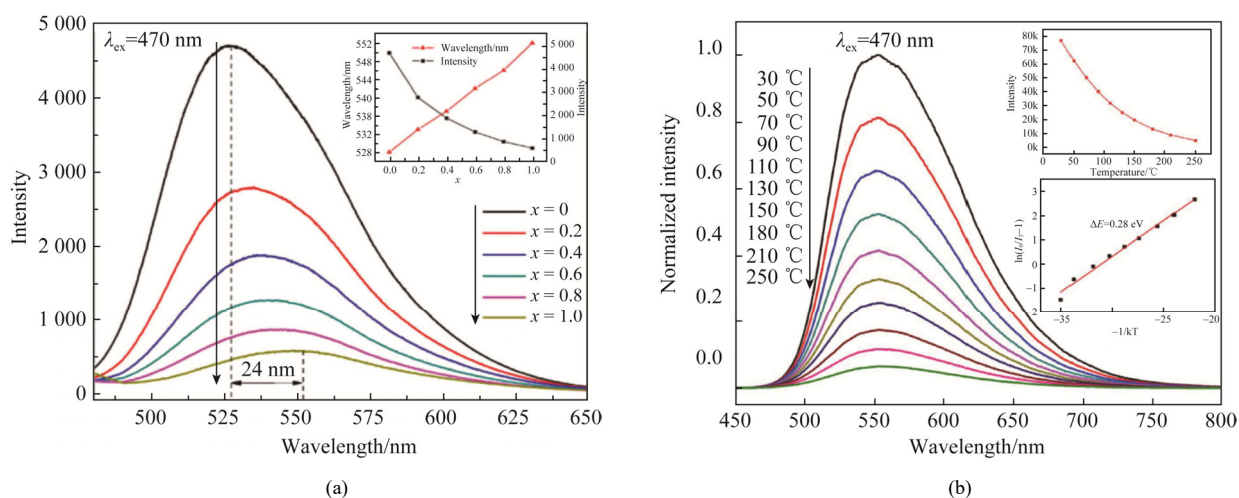


图 21 $\text{Y}_{2.94}\text{Al}_{5-2x}\text{Mg}_x\text{Ge}_x\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$ ($x=0\sim 1.0$) 的发射光谱(a)和 $\text{Y}_{2.94}\text{Al}_{3.8}\text{Mg}_{0.6}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$ 的温度依赖发射光谱(b)^[72]

Fig. 21 Emission spectra of the $\text{Y}_{2.94}\text{Al}_{5-2x}\text{Mg}_x\text{Ge}_x\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$ ($x=0\sim 1.0$) (a), and temperature-dependent emission spectra of $\text{Y}_{2.94}\text{Al}_{3.8}\text{Mg}_{0.6}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$ (b)^[72]

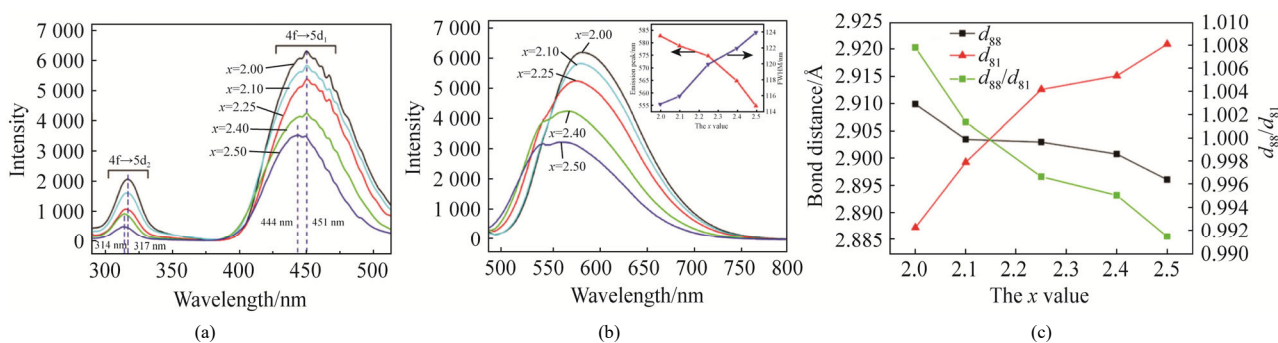


图 22 $\text{Gd}_{2.97}\text{Mg}_x\text{Ge}_x\text{Al}_{5-2x}\text{O}_{12}:0.03\text{Ce}$ ($x=2.0\sim 2.5$) 的激发光谱(a), 发射光谱(b), 和 d_{88} 、 d_{81} 、和 d_{88}/d_{81} 数值(c)^[73]

Fig. 22 PLE (a), PL (b) spectra, and d_{88} , d_{81} , and d_{88}/d_{81} values (c) of $\text{Gd}_{2.97}\text{Mg}_x\text{Ge}_x\text{Al}_{5-2x}\text{O}_{12}:0.03\text{Ce}$ ($x=2.0\sim 2.5$)^[73]

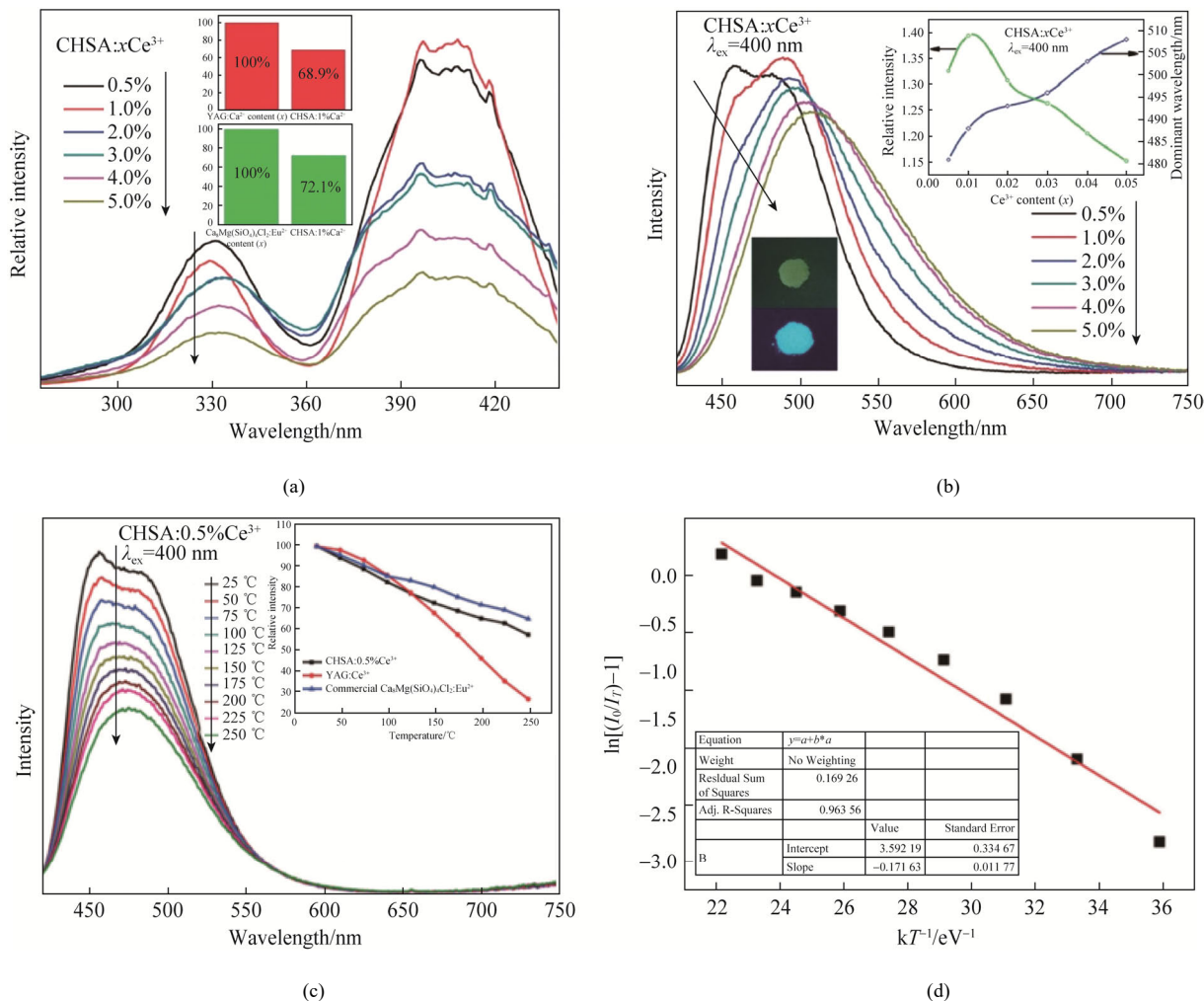
2.6 $[\text{AO}_8]-[\text{BO}_6]-[\text{CO}_4]$ 格位离子对取代

十二面体-八面体-四面体格位共取代的化学组分更加复杂, 通常 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 占据十二面体格位, Mg^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Hf^{4+} 占据八面体格位, Si^{4+} 、 Ge^{4+} 占据四面体格位, 不同格位离子对共取代对 Ce^{3+} 发光性能的影响表现了可叠加性, 具体数据如表 6 所示。

Ding 等采用两步固相烧结法制备可用于固态白光照明的青色高效 $\text{Ca}_3\text{Hf}_2\text{SiAl}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 石榴石结构荧光粉, 当 Ce^{3+} 的掺杂量为 0.005 mol 时, 其发射谱峰值波长位于 487 nm, 最强激发峰位于 400 nm^[76], 如图 23a 和图 23b 所示。另外, 根据 $\text{Ca}_3\text{Hf}_2\text{SiAl}_2\text{O}_{12}:0.005\text{Ce}$ 的温度依赖发光强度变化规律可知, 在温度为

表 6 Ce^{3+} 掺杂石榴石荧光材料的激发、发射波长、 $\Delta E/(I_{150\text{ nm}}/I_{30\text{ nm}})$ 和 d_{88}/d_{81} 等参数Table 6 Excitation and emission wavelength, $\Delta E/(I_{150\text{ nm}}/I_{30\text{ nm}})$ and d_{88}/d_{81} data of Ce-doped garnet-based fluorescent materials

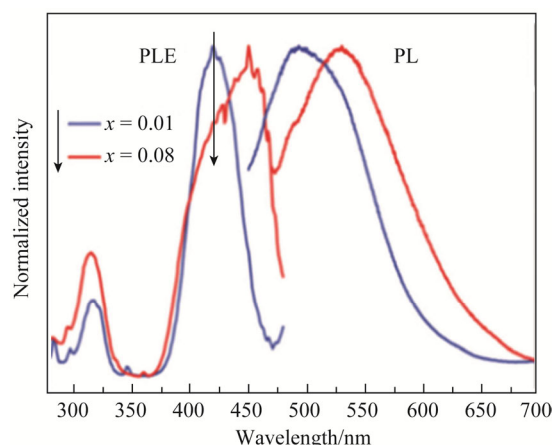
Sample	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\Delta E/\text{eV}$ or $I_{150\text{ nm}}/I_{30\text{ nm}}$	d_{88}/d_{81}	Reference
$\text{Ca}_3\text{Hf}_2\text{SiAl}_2\text{O}_{12}:0.005\text{Ce}$	487	400	0.171 0 eV	—	[76]
$\text{Mg}_2\text{Y}_{1.94}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}$	599	460	—	—	[78]
$\text{Lu}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{CaMg}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$	585	460	72%	—	[79]
$\text{Lu}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:0.08\text{Ce}$	575	436	0.351 0 eV	—	[80]
$\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Ce}$	488	420	0.270 0 eV	—	[77]
$\text{Lu}_2\text{CaMg}_2\text{Si}_{1.5}\text{Ge}_{1.5}\text{O}_{12}:0.02\text{Ce}$	555	460	15%	—	[81]
$\text{Lu}_{1.88}\text{CaMg}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:0.12\text{Ce}$	510	430	48%	—	[82]

图 23 $\text{Ca}_3\text{Hf}_2\text{SiAl}_2\text{O}_{12}:x\text{Ce}$ ($x=0.5\%\sim 5.0\%$) 荧光粉的激发光谱(a), 发射光谱(b), $\text{Ca}_3\text{Hf}_2\text{SiAl}_2\text{O}_{12}:0.5\text{Ce}$ 荧光粉的温度依赖光谱(c) 发光强度的 Arrhenius 拟合(d)^[76]Fig. 23 PLE spectra (a), PL spectra (b) of $\text{Ca}_3\text{Hf}_2\text{SiAl}_2\text{O}_{12}:x\text{Ce}$ ($x=0.5\%\sim 5.0\%$) phosphors, temperature-dependent PL spectra (c), and the Arrhenius fitting of the emission intensity of $\text{Ca}_3\text{Hf}_2\text{SiAl}_2\text{O}_{12}:0.5\text{Ce}$ phosphor (d)^[76]

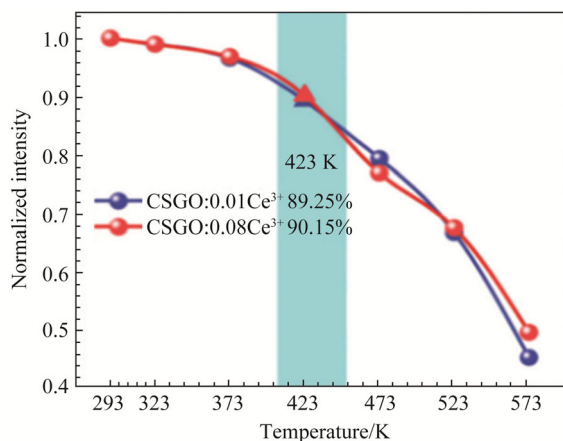
150 °C 时, $\text{Ca}_3\text{Hf}_2\text{SiAl}_2\text{O}_{12}:0.005\text{Ce}$ 的抗热猝灭特性优于 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 但略逊于 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 荧光粉, 如图 23c 所示。此外, 根据 Arrhenius 公式计算可得 $\text{Ca}_3\text{Hf}_2\text{SiAl}_2\text{O}_{12}:0.005\text{Ce}$ 的热激活能约为 0.172 eV, 如图 23d 所示。在前面的文献调研中可知, 当 $\text{Ca}^{2+}-\text{Hf}^{4+}$ 取代 $\text{Y}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ 时会到导致 Ce^{3+} 的发射波长

蓝移, 而当 $\text{Ca}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 取代 $\text{Y}^{3+}-\text{Al}^{3+}$, Ce^{3+} 的发射波长基本不变^[29, 55]。对比 $\text{Ca}_3\text{Hf}_2\text{SiAl}_2\text{O}_{12}:0.03\text{Ce}$ 与 $\text{Ca}_2\text{Y}_{0.97}\text{Hf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:0.0\text{Ce}$ 的发射光谱可以发现, 其发射谱峰值波长基本没变, 这表明多格位离子掺对 Ce^{3+} 发射波长的影响具有叠加效应。Wang 等开展了 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 单格位双发光中心的研究工作, 通

过格位选择和时间分辨光谱证明了 Ce^{3+} 只占据十二面体格位, 但是由于晶格较大的振动耦合作用, 导致 Ce^{3+} 表现出了 2 个发射带, 发射带 1 对应的峰值波长位于 490 nm, 最强激发峰位于 425 nm; 发射带 2 对应的峰值波长位于 530 nm, 最强激发峰位于 450 nm, 如图 24a 所示^[77]。另外, 由于 Ce(1) 和 Ce(2) 之间存在能量传递过程, 因此, 在 Ce^{3+} 掺杂量为 0.08 mol 时, 其抗热猝灭性能仍然可与低浓度 Ce^{3+} 掺杂媲美, 如图 24b 所示, 这为开发高热稳定性材料提供了新思路。



(a)



(b)

图 24 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Ce}$ 和 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.08\text{Ce}$ 的归一化激发和发射光谱(a)和温度依赖的归一化发射谱强度(b)^[77]

Fig. 24 Normalized PLE and PL spectra (a), and dependence of the normalized PL intensity on temperature (b) of the $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Ce}$ and of the $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.08\text{Ce}$ ^[77]

3 结论与展望

以 Ce^{3+} 掺杂钪铝石榴石荧光材料为原型, 分析

了 6 种离子取代方式对 Ce^{3+} 发光性能的影响, 对比发现当 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 占据八面体-四面体格位时对 Ce^{3+} 发射波长的红移最为有效, Ce^{3+} 的发射波长可以红移至 610 nm, 因此, 可有效改善白光 LED/LD 的显色性能。而当 $\text{Ca}^{2+}-\text{Zr}^{4+}$ 占据十二面体-八面体格位时对 Ce^{3+} 发射波长的蓝移最为有效, Ce^{3+} 的发射波长可以蓝移至 460 nm。此外, 发现当 Sc^{3+} 占据八面体格位、 $\text{Ba}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 占据十二面体-四面体格位时, 可以显著改善 Ce^{3+} 的抗热猝灭特性, 因此, 该体系在高功率 LED 和 LD 照明应用中具有显著优势。 $\text{Ca}^{2+}-\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}/\text{Ge}^{4+}$ 占据十二面体-八面体-四面体格位时, Ce^{3+} 的抗热猝灭特性最差, 表明该体系不适合用于白光 LED/LD 照明。

另外, 尝试以 $[\text{CeO}_8]$ 畸变程度为标准, 建立 d_{88}/d_{81} 比值与 Ce^{3+} 发射波长和热稳定性关系, 发现在相同 Ce^{3+} 掺杂量下 d_{88}/d_{81} 比值增大, 发射波长红移同时热稳定性减弱。目前, 可参考的研究成果中对 d_{88}/d_{81} 数值以及其对发光性能影响的关注仍然较少, 其深层次物理模型建立和实验验证有望在未来的 Ce^{3+} 掺杂石榴石基荧光材料研究中发挥极为重要的作用。

参考文献:

- [1] 胡盼, 丁慧, 刘永福, 等. YAG:Ce³⁺ 在激光照明应用中的研究进展[J]. 发光学报, 2020, 41(12): 1504–1528.
HU Pan, DING Hui, LIU Yongfu, et al. Chin J Lumin, 2020, 41(12): 1504–1528.
- [2] 康健, 张乐, 甄方正, 等. 高流明密度激光照明用光转换材料[J]. 化学进展, 2019, 31(增刊 1): 322–336.
KANG Jian, ZHANG Ng, ZHEN Fangzheng, et al. Prog Chem, 2019, 31(Suppl 1): 322–336.
- [3] 李江, 李万圆, 刘欣, 等. 固态照明/显示用荧光陶瓷研究进展[J]. 发光学报, 2021, 42(5): 580–604.
LI Jiang, LI Wanyuan, LIU Xin, et al. Chin J Lumin, 2021, 42(5): 580–604.
- [4] 徐坚, 江志, 徐鹏, 等. 激光照明用荧光材料的散射调控策略: Mini 综述[J]. 发光学报, 2021, 42(10): 1637–1645.
XU Jian, JIANG Zhi, XU Peng, et al. Chin J Lumin, 2021, 42(10): 1637–1645.
- [5] 孙炳恒, 姜本学, 范金太, 等. 高显色激光照明用宽光谱远程荧光转换材料[J]. 发光学报, 2021, 42(10): 1585–1618.
SUN Bingheng, JIANG Benxue, FAN Jintai, et al. Chin J Lumin, 2021, 42(10): 1585–1618.
- [6] ZHOU T Y, HOU C, ZHANG L, et al. Efficient spectral regulation in Ce:Lu₃(Al, Cr)₅O₁₂ and Ce:Lu₃(Al, Cr)₅O₁₂/Ce:Y₃Al₅O₁₂ transparent ceramics with high color rendering index for high-power white LEDs/LDs[J]. J Adv Ceram, 2021, 10(5): 1107–1118.
- [7] LIU Z H, HU P, JIANG H J, et al. CaAlSiN₃:Eu²⁺/Lu₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ phosphor-in-glass film with high luminous efficiency and CRI for laser diode lighting[J]. J Mater Chem C, 2021, 9(10): 3522–3530.

- [8] XIA Z G, MEIJERINK A. Ce^{3+} -doped garnet phosphors: Composition modification, luminescence properties and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(1): 275–299.
- [9] HAO Z D, ZHANG X, PAN G H, et al. Efficient energy back transfer from Ce^{3+} 5d state to Pr^{3+} $^1\text{D}_2$ level in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ upon Pr^{3+} 4f5d excitation[J]. *J Lumin*, 2017, 186: 170–174.
- [10] JI H P, WANG L, MOLOKKEEV M S, et al. Structure evolution and photoluminescence of $\text{Lu}_3(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors: New yellow-color converters for blue LED-driven solid state lighting[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(28): 6855–6863.
- [11] SUN P, HU P, LIU Y F, et al. Broadband emissions from $\text{Lu}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ plate ceramic phosphors enable a high color-rendering index for laser-driven lighting[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(4): 1405–1412.
- [12] HUANG J, NI Y R, MA Y L, et al. Composite structure Cr:YAG/Ce:YAG and (Ce, Cr):YAG/Ce:YAG transparent ceramics with high color rendering index for white LEDs/LDs[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(8): 11415–11422.
- [13] 田燕娜, 杜英, 沈巧巧, 等. 稀土掺杂 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 荧光粉的发光特性及能量传递[J]. *无机化学学报*, 2016, 32(10): 1771–1776.
TIAN Yanna, DU Ying, SHEN Qiaoqiao, et al. *Chin J Inorg Chem*, 2016, 32(10): 1771–1776.
- [14] SUN B H, JIANG B X, ZHANG L. Samarium and manganese incorporation to improve color rendering of $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor ceramics for laser-driven lighting: A Color-tunable and energy transfer study[J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(46): 16468–16476.
- [15] LING J R, ZHANG Y, YANG J A, et al. A single-structured $\text{LuAG}:\text{Ce}$, Mn phosphor ceramics with high CRI for high-power white LEDs[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(9): 5738–5750.
- [16] ZHANG X Y, ZHANG L, HOU C, et al. Highly efficient $\text{Ce}:\text{Lu}(\text{Mg}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_{12}$ phosphor ceramics for high-power white LEDs/LDs[J]. *Opt Express*, 2022, 30(14): 25078–25092.
- [17] SUN B H, JIANG B X, FAN J T, et al. Mn ions-activated $\text{Gd}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ garnet solid-solution ceramics: Cation substitution for dual wavelength red-emission[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(1): 513–526.
- [18] LI X Y, CHEN J, LIU Z G, et al. (Ce, Gd): $\text{YAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$ composite ceramics for high-brightness yellow light-emitting diode applications[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(3): 1121–1131.
- [19] TAO C J, LI P L, LI Q S, et al. Improvement of thermal stability and photoluminescence in $\text{Mg}_2\text{Y}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ by the cation substitution of Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} ions[J]. *Dalton Trans*, 2021, 50(37): 13138–13148.
- [20] LIANG J, SUN L L, WANG S Y, et al. Filling the cyan gap toward full-visible-spectrum LED lighting with $\text{Ca}_2\text{LaHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ broadband green phosphor[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 836: 155469.
- [21] LIANG J, DEVAKUMAR B, SUN L L, et al. Full-visible-spectrum lighting enabled by an excellent cyan-emitting garnet phosphor[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(14): 4934–4943.
- [22] WU J L, GUNDIAH G, CHEETHAM A K. Structure–property correlations in Ce-doped garnet phosphors for use in solid state lighting[J]. *Chem Phys Lett*, 2007, 441(4/6): 250–254.
- [23] SETLUR A A, HEWARD W J, HANNAH M E, et al. Incorporation of $\text{Si}^{4+}-\text{N}^{3-}$ into Ce^{3+} -doped garnets for warm white LED phosphors[J]. *Chem Mater*, 2008, 20(19): 6277–6283.
- [24] LIU Y F, ZHANG X, HAO Z D, et al. Generation of broadband emission by incorporating N^{3-} into $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ garnet for high rendering white LEDs[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(17): 6354–6358.
- [25] HE X W, LIU X F, YOU C Y, et al. Clarifying the preferential occupation of Ga^{3+} ions in $\text{YAG}:\text{Ce}$, Ga nanocrystals with various Ga^{3+} -doping concentrations by nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(45): 10691–10700.
- [26] NAKAUCHI D, OKADA G, KAWANO N, et al. Effects of Ga substitution in $\text{Ce}:\text{Tb}_3\text{Ga}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ single crystals for scintillator applications[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2018, 57(2S2): 02CB02.
- [27] TANG H D, LI Y F, YANG R, et al. Optical properties of a novel Ce^{3+} -activated antimony garnet-like $\text{Y}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ phosphor[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(16): 19892–19899.
- [28] KHAIDUKOV N M, MAKHOV V N, ZHANG Q H, et al. Extended broadband luminescence of dodecahedral multisite Ce^{3+} ions in garnets $\{\text{Y}_3\}[\text{MgA}](\text{BAlSi})\text{O}_{12}$ ($\text{a}=\text{Sc}, \text{Ga}, \text{Al}$; $\text{B}=\text{Ga}, \text{Al}$)[J]. *Dyes Pigm*, 2017, 142: 524–529.
- [29] JIA J J, QIANG Y C, XU J F, et al. A comparison study on the substitution of $\text{Y}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ by $\text{M}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$) in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(9): 5111–5119.
- [30] ZHANG K, HU W B, WU Y T, et al. Photoluminescence investigations of $(\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Gd}^{3+}, \text{La}^{3+}$) nanophosphors[J]. *Phys B Condens Matter*, 2008, 403(10–11): 1678–1681.
- [31] LIN Y S, LIU R S. Chemical substitution effects of Tb^{3+} in $\text{YAG}:\text{Ce}$ phosphors and enhancement of their emission intensity using flux combination[J]. *J Lumin*, 2007, 122–123: 580–582.
- [32] SONG Z, XIA Z G, LIU Q L. Insight into the relationship between crystal structure and crystal-field splitting of Ce^{3+} doped garnet compounds[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(6): 3567–3574.
- [33] BI J, WANG X J, MOLOKKEEV M S, et al. The effects of Ga^{3+} substitution on local structure and photoluminescence of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ garnet phosphor[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(7): 8684–8690.
- [34] DU Q P, FENG S W, QIN H M, et al. Massive red-shifting of Ce^{3+} emission by Mg^{2+} and Si^{4+} doping of $\text{YAG}:\text{Ce}$ transparent ceramic phosphors[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(45): 12200–12205.
- [35] SEIJO L, BARANDIARÁN Z. 4f and 5d Levels of Ce^{3+} in D_2 8-fold oxygen coordination[J]. *Opt Mater*, 2013, 35(11): 1932–1940.
- [36] SEIJO L, BARANDIARÁN Z. Host effects on the optically active 4f and 5d levels of Ce^{3+} in garnets[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(44): 19221–19231.
- [37] SEIJO L, BARANDIARÁN Z. Red shifts of the yellow emission of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ due to tetragonal fields induced by cationic substitutions[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(31): 25741–25743.
- [38] TIAN Y N, CHEN J, YI X Z, et al. Unravel the effect of lattice distortion on the 4f–5d excitation of Ce^{3+} in garnet phosphors[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 907: 164412.
- [39] LI Y K, LUO Z H, LIU Y F, et al. $\text{Ce}:\text{YScAG}$ phosphor-converted transparent ceramics with high thermal saturation and weak concentration quenching for LED and LD white lighting[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(2): 2051–2060.
- [40] GUO W, SHI H L, HUANG J Q, et al. *Chin J Struct Chem*, 2016, 35(2): 326–334.
- [41] PARK K, KIM H, KIM D H, et al. Influence of lattice distortions on the emission wavelengths of Y^{3+} - and Gd^{3+} -substituted $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(10): 15176–15182.
- [42] QIAO J, SHEN L J, XIAO W G, et al. Photoluminescence and charge compensation effects in $\text{Lu}_3\text{Mg}_y\text{Al}_{5-x-y}\text{Si}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors for white LEDs[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 695: 567–573.
- [43] MENG Q H, LI J G, ZHU Q, et al. The effects of $\text{Mg}^{2+}/\text{Si}^{4+}$ substitution on crystal structure, local coordination and photoluminescence of (Gd,

- $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ garnet phosphor[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 797: 477–485.
- [44] KOTTAISAMY M, THIYAGARAJAN P, MISHRA J, et al. Color tuning of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ phosphor and their blend for white LEDs[J]. *Mater Res Bull*, 2008, 43(7): 1657–1663.
- [45] PARK K, KIM H, JUNG G W, et al. Development of a correlation between lattice distortion factors and emission wavelengths in Ga-substituted $\text{Lu}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) phosphors[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 921: 166019.
- [46] HUA H, FENG S W, OUYANG Z Y, et al. YAGG:Ce transparent ceramics with high luminous efficiency for solid-state lighting application[J]. *J Adv Ceram*, 2019, 8(3): 389–398.
- [47] UEDA J, TANABE S, NAKANISHI T. Analysis of Ce luminescence quenching in solid solutions between $\text{Y}(\text{3})\text{Al}(\text{5})\text{O}(\text{12})$ and $\text{Y}(\text{3})\text{Ga}(\text{5})\text{O}(\text{12})$ by temperature dependence of photoconductivity measurement[J]. *J Appl Phys*, 2011, 110(5): 53102–531026.
- [48] UEDA J, AISHIMA K, TANABE S. Temperature and compositional dependence of optical and optoelectronic properties in Ce^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_{3-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 1, 2, 3$)[J]. *Opt Mater*, 2013, 35(11): 1952–1957.
- [49] FU S, TAN J, BAI X, et al. Effect of Al/Ga substitution on the structural and luminescence properties of $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors[J]. *Opt Mater*, 2018, 75: 619–625.
- [50] WANG S F, ZHANG J, LUO D W, et al. Transparent ceramics: Processing, materials and applications[J]. *Prog Solid State Chem*, 2013, 41(1–2): 20–54.
- [51] ZHANG W M, JIANG L P, CHENG L Q, et al. Weak thermal quenching of the luminescence in $\text{Y}_{2.94-x}\text{Lu}_x\text{Al}_4\text{GaO}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ green phosphor for white light-emitting diodes[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(17): 23451–23457.
- [52] DEVYS L, DANTELLE G, LAURITA G, et al. A strategy to increase phosphor brightness: Application with Ce^{3+} -doped $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ [J]. *J Lumin*, 2017, 190: 62–68.
- [53] DING H, LIU Z H, LIU Y F, et al. $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$, Mg^{2+} transparent ceramic phosphors for high-power white LEDs/LDs[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(6): 7918–7924.
- [54] LUO Y, XIA Z G. Effect of Al/Ga substitution on photoluminescence and phosphorescence properties of garnet-type $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(40): 23297–23305.
- [55] CHAN J M, DEVAKUMAR B, LI W, et al. Full-spectrum solid-state white lighting with high color rendering index exceeding 96 based on a bright broadband green-emitting phosphor[J]. *Appl Mater Today*, 2022, 27: 101439.
- [56] WANG X C, ZHAO Z Y, WU Q S, et al. Synthesis, structure and photoluminescence properties of $\text{Ca}_2\text{LuHf}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$, a novel garnet-based cyan light-emitting phosphor[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(48): 11396–11403.
- [57] CHAN J M, CAO L N, XU Z, et al. Cation substitution induced highly symmetric crystal structure in cyan–green-emitting $\text{Ca}_2\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Hf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ solid-solution phosphors with enhanced photoluminescence emission and thermal stability: Toward full-visible-spectrum white LEDs[J]. *Mater Today Phys*, 2023, 35: 101130.
- [58] SUN Q, WANG S Y, SUN L L, et al. Achieving full-visible-spectrum LED lighting via employing an efficient Ce^{3+} -activated cyan phosphor[J]. *Mater Today Energy*, 2020, 17: 100448.
- [59] CAO L N, LI W, DEVAKUMAR B, et al. Full-spectrum white light-emitting diodes enabled by an efficient broadband green-emitting $\text{CaY}_2\text{ZrScAl}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ garnet phosphor[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(4): 5643–5652.
- [60] CAO L N, XU Z, CHAN J M, et al. Realizing full-spectrum LED lighting with a bright broadband cyan–green-emitting $\text{CaY}_2\text{ZrGaAl}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ garnet phosphor[J]. *J Lumin*, 2023, 263: 120015.
- [61] GONG X H, HUANG J H, CHEN Y J, et al. Novel garnet-structure $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ phosphor and its structural tuning of optical properties[J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(13): 6607–6614.
- [62] SHAKHNO A, MARKOVSKIY A, ZORENKO T, et al. Micropowder $\text{Ca}_2\text{YMgScSi}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ silicate garnet as an efficient light converter for white LEDs[J]. *Materials*, 2022, 15(11): 3942.
- [63] HUANG X Y, XU Z, DEVAKUMAR B. Near–UV-excitable broadband green-emitting $\text{Ca}_2\text{LaHf}_2\text{GaAl}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ garnet-type phosphors for high color rendering warm-white LEDs[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(16): 26420–26427.
- [64] WANG Y C, DING J Y, WANG Y H. $\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Al}_{3+x}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$: Solid solution design toward the green emission garnet structure phosphor for near-UV LEDs and their luminescence properties[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(48): 27018–27028.
- [65] QU M Y, PANG Z P, LI T Q, et al. Wide-band blue-emitting in Ce^{3+} doped $\text{Ca}_2\text{YZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ garnet-type phosphor designed via local structural lattice distortion and synthesized in nonreducing atmosphere[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(1): 792–800.
- [66] SUN L L, DEVAKUMAR B, LIANG J A, et al. A broadband cyan-emitting $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ garnet phosphor for near-ultraviolet-pumped warm-white light-emitting diodes with an improved color rendering index[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(3): 1095–1103.
- [67] HUANG D Y, LIU Z Y, WANG B, et al. Highly efficient yellow-orange emission and superior thermal stability of $\text{Ba}_2\text{YAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ for high-power solid lighting[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(1): 524–534.
- [68] QIANG Y C, PAN Z F, YE X Y, et al. Ce^{3+} doped $\text{BaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$: A promising green-emitting phosphor for white LEDs[J]. *J Lumin*, 2018, 203: 609–615.
- [69] XIAO Y, XIAO W G, ZHANG L L, et al. A highly efficient and thermally stable green phosphor ($\text{Lu}_2\text{SrAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) for full-spectrum white LEDs[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(45): 12159–12163.
- [70] QIANG Y C, LIU Y N, CHEN J Y, et al. $\text{BaY}_{1.95}\text{Al}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_{12}:0.05\text{Ce}^{3+}$: A novel green-emitting phosphor with extra-high quantum yield, small thermal quenching and excellent water resistance for high-color-rendering white LEDs[J]. *J Lumin*, 2020, 224: 117293.
- [71] ZHOU Y N, ZHUANG W D, HU Y S, et al. Cyan–green phosphor ($\text{Lu}_2\text{M}(\text{Al}_4\text{Si})\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ for high-quality LED lamp: Tunable photoluminescence properties and enhanced thermal stability[J]. *Inorg Chem*, 2019, 58(2): 1492–1500.
- [72] JIANG L P, ZHANG X Y, TANG H, et al. A Mg^{2+} – Ge^{4+} substituting strategy for optimizing color rendering index and luminescence of YAG:Ce³⁺ phosphors for white LEDs[J]. *Mater Res Bull*, 2018, 98: 180–186.
- [73] MENG Q H, ZHU Q, LI X D, et al. New $\text{Mg}^{2+}/\text{Ge}^{4+}$ -stabilized $\text{Gd}_3\text{Mg}_x\text{Ge}_x\text{Al}_{5-2x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ garnet phosphor with orange–yellow emission for warm-white LEDs ($x=2.0$ – 2.5)[J]. *Inorg Chem*, 2021, 60(13): 9773–9784.
- [74] TIAN Y N, TANG Y R, YI X Z, et al. Optimization of Ce^{3+}

- concentration and $\text{Y}_4\text{MgSi}_3\text{O}_{13}$ phase in Mg^{2+} - Si^{4+} Co-doped $\text{Ce}:\text{YAG}$ ceramic phosphors[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(11): 6453–6460.
- [75] LIN Z B, LIN H, XU J, et al. A chromaticity-tunable garnet-based phosphor-in-glass color converter applicable in w-LED[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(7): 1723–1729.
- [76] DING X, ZHU G, GENG W Y, et al. Highly efficient cyan-emitting garnet $\text{Ca}_3\text{Hf}_2\text{SiAl}_2\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ phosphor for solid state white lighting[J]. *CrystEngComm*, 2015, 17(17): 3235–3242.
- [77] WANG B C, MI R Y, LIU Y G, et al. Identification of dual luminescence centers from a single site in a novel blue-pumped $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor[J]. *Dalton Trans*, 2019, 48(31): 11791–11802.
- [78] PAN Z F, XU Y, HU Q S, et al. Combination cation substitution tuning of yellow–orange emitting phosphor $\text{Mg}_2\text{Y}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ [J]. *RSC Adv*, 2015, 5(13): 9489–9496.
- [79] CHEN Y B, TANG Z B, XU X S, et al. Tunable photoluminescence in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ solid solution phosphors manipulated by synchronous ions co-substitution[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(50): 43916–43923.
- [80] ZHOU Y N, ZHUANG W D, HU Y S, et al. A broad-band orange–yellow-emitting $\text{Lu}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor for application in warm white light-emitting diodes[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(74): 46713–46720.
- [81] LIN H, WANG B, HUANG Q M, et al. $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ solid-solution phosphors: Bandgap engineering for blue-light activated afterglow applicable to AC–LED[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(43): 10329–10338.
- [82] SETLUR A A, HEWARD W J, GAO Y, et al. Crystal chemistry and luminescence of Ce^{3+} -doped $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{Si}, \text{Ge})_3\text{O}_{12}$ and its use in LED based lighting[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(14): 3314–3322.

Development on Spectral Regulation of Ce^{3+} -Doped Garnet-Based Fluorescent Materials

TIAN Yanna, FAN Jintai, JIANG Benxue, CHEN Jie, ZHOU Shengming

(Key Laboratory of Materials for High Power Lasers, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Extended Abstract

For the favorable physicochemical properties, high fluorescence conversion efficiencies, a relatively short fluorescence lifetime, and an efficient spectral congruence between excitation and ultraviolet/blue LED emission spectra, Ce^{3+} -doped garnet-based fluorescent materials can be used in encompassing lighting, displays, medical imaging, etc.. For leveraging the diverse cation sites within a garnet structure, the emission wavelength of Ce^{3+} can be continuously adjusted from 460 nm to 610 nm via the incorporation of varied matrix chemical constituents. This versatile tunability broadens the horizons of their potential applications and augments the repertoire of materials available for advancing Ce^{3+} luminescence theory. However, recent work on Ce^{3+} -doped garnet-based fluorescent materials has unveiled certain anomalies and even contradictions within the characteristics and the emission wavelength modulation theory, becoming one of the prominent bottlenecks hindering the development of this material. To address this issue, this review represented the relative theories of substrate chemical component substitution and the modulation of Ce^{3+} emission wavelengths. The review also summarized recent advancements in Ce^{3+} -doped garnet-based fluorescent materials, and the influence of ion substitution on Ce^{3+} luminescence performance with the distortion factor of $[\text{CeO}_8]$.

This review discussed the Ce^{3+} -doped yttrium aluminum garnet structure as a prototype and comprehensively analyzed the impacts of commonly used doping ions that occupy the $[\text{AO}_8]$, $[\text{BO}_6]$, and $[\text{CO}_4]$ sites on the emission wavelength, thermal quenching resistance, and the $[\text{CeO}_8]$ distortion factor of Ce^{3+} .

The ion substitution of a single lattice generally necessitates that the substituting ion and the substituted ion have the same valence state and exhibit a minimal disparity in atomic radius. In the case of $[\text{AO}_8]$ lattice substitution, Y^{3+} can be replaced with rare-earth ions, *i.e.*, Lu^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , and La^{3+} . When the radius of the doped rare-earth ions is greater than that of Y^{3+} , the emission wavelength of Ce^{3+} shifts towards the red end of the spectrum. Conversely, when the radius is smaller, the shift occurs in the opposite direction.

The ion substitution of octahedral lattice sites mainly involves the replacement of Al^{3+} by Ga^{3+} , Sc^{3+} , and In^{3+} . With an escalation in the concentration of doped ions like Ga^{3+} , Sc^{3+} , and In^{3+} , the peak wavelength of the Ce^{3+} emission spectrum has a blue shift. In addition, the incorporation of Sc^{3+} effectively enhances the thermal quenching resistance of Ce^{3+} , while the inclusion of Ga^{3+} diminishes the thermal quenching resistance of Ce^{3+} .

The main substitutions of dodecahedral-octahedral lattice ion pairs include Ca^{2+} – Hf^{4+} and Ca^{2+} – Zr^{4+} replacing Y^{3+} – Al^{3+} . The emission and excitation peak wavelengths of Ce^{3+} gradually blueshifts as Ca^{2+} – Hf^{4+} and Ca^{2+} – Zr^{4+} doping contents increase.

The substitution of dodecahedral–tetrahedral lattice ions is mainly achieved by M^{2+} – Si^{4+} ($\text{M}=\text{Mg}$, Ca , Sr , Ba) replacing Y^{3+} – Al^{3+} , with alkaline earth metals occupying the dodecahedral lattice and Si^{4+} occupying the tetrahedral lattice. In the garnet system, when M^{2+} – Si^{4+} replaces Y^{3+} – Al^{3+} , the emission wavelength of Ce^{3+} undergoes a blue shift with the increase of M^{2+} ion radius, resulting in improving the thermal stability.

The substitution of octahedral–tetrahedral lattice ions mainly involves Mg^{2+} – $\text{Si}^{4+}/\text{Ge}^{4+}$ replacing Al^{3+} – Al^{3+} , where Mg^{2+} occupies the octahedral lattice and $\text{Si}^{4+}/\text{Ge}^{4+}$ occupies the tetrahedral lattice. Among them, Mg^{2+} – Si^{4+} replacing Al^{3+} – Al^{3+} is an effective

method to achieve a large redshift of Ce^{3+} emission wavelength. The introduction of $\text{Mg}^{2+}\text{--Ge}^{4+}$ also leads to the redshift of Ce^{3+} emission wavelength, but the extent of this redshift is considerably less than that achieved by $\text{Mg}^{2+}\text{--Si}^{4+}$.

The chemical components in dodecahedral-octahedral-tetrahedral lattice co-substitutions are more intricate, with Ca^{2+} and Mg^{2+} occupying the dodecahedral lattice, Mg^{2+} , Sc^{3+} , and Hf^{4+} occupying the octahedral lattice, and Si^{4+} and Ge^{4+} in the tetrahedral lattice. Different lattice ions on the co-substitution affect the luminescence performance of Ce^{3+} .

Summary and prospects The effect of ion substitution on the luminescence performance of Ce^{3+} is analyzed via utilizing Ce^{3+} -doped yttrium aluminum garnet fluorescent material as a prototype. The comparative study reveals that the most effective redshift of Ce^{3+} emission wavelength appears when $\text{Mg}^{2+}\text{--Si}^{4+}$ occupies the octahedral-tetrahedral lattice configuration. This results in a possibility of red shifting the emission wavelength of Ce^{3+} at 610 nm, thereby significantly enhancing the color rendering capabilities of white LED/LD lighting systems.

Conversely, an effective blue shift in Ce^{3+} emission wavelength appears in $\text{Ca}^{2+}\text{--Zr}^{4+}$ located in the dodecahedral-octahedral lattice, with a potential shifting at 460 nm. Furthermore, the inclusion of Sc^{3+} in the octahedral lattice and $\text{Ba}^{2+}\text{--Si}^{4+}$ in the dodecahedral-tetrahedral lattice markedly improves the thermal quenching resistance of Ce^{3+} . Hence, this combination exhibits substantial advantages for high-power LED and LD lighting applications. In contrast, the introduction of $\text{Ca}^{2+}\text{--Mg}^{2+}\text{--Si}^{4+}/\text{Ge}^{4+}$ into the dodecahedral-octahedral-tetrahedral lattice configuration leads to a poor thermal quenching resistance for Ce^{3+} , indicating a unsuitability for white light LED/LD illumination.

Furthermore, the d_{88}/d_{81} ratio is related to the Ce^{3+} emission wavelength and thermal stability, based on the degree of $[\text{CeO}_8]$ distortion. It is indicated that at an equivalent Ce^{3+} doping concentration, an increase in the d_{88}/d_{81} ratio corresponds to a redshift in emission wavelength and a decrease in thermal stability. Among the research results available, little work on the impact of d_{88}/d_{81} value on the luminescence performance has been done yet. A future research on the in-depth physical models and subsequent experimental validation for Ce^{3+} -doped garnet-based fluorescent materials is needed.

Keywords garnet; fluorescent materials; cerium oxide dodecahedron; thermal stability